GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORIAL ADVISORY BOARD

T. BARTH-OSLO · N. L. BOWEN-WASHINGTON, D.C. · A. F. BUDDINGTON-PRINCETON, N.J.
L. CAPDECOMME-TOULOUSE · E. J. CONWAY-DUBLIN · P. ESKOLA-HELSINKI
P. GALLITELLI-MODENA · D. GUIMARÃES-BELO HORIZONTE · A. HADDING-LUND
O. HAHN-GÖTTINGEN · H. W. HARVEY-PLYMOUTH · F. HEIDE-JENA · A. HOLMES-EDINBURGH · G. E. HUTCHINSON-NEW HAVEN, CONN. · W. Q. KENNEDY-LEEDS
PH. H. KUENEN-GRONINGEN · S. LANDERGREN-STOCKHOLM · F. MACHATSCHKI-VIENNA · B. H. MASON-NEW YORK · A. MUIR-HARPENDEN · J. ORCEL-PARIS
E. RAGUIN-PARIS · K. RANKAMA-HELSINKI E. REINHARD-BASLE · TH. G. SAHAMA-HELSINKI · C. E. TILLEY-CAMBRIDGE · T. VOGT-TRONDHEIM · W. WAHL-HELSINKI
T. WATANABE-TOKYO · F. WHIPPLE-CAMBRIDGE, MASS.
R. WILDT-NEW HAVEN, CONN.

EDITORS

L. H. AHRENS — OXFORD
C. W. CORRENS — GÖTTINGEN
E. INGERSON — WASHINGTON
S. R. NOCKOLDS — CAMBRIDGE
F. A. PANETH — MAINZ
H. C. UREY — CHICAGO
JOHN VERHOOGEN — BERKELEY, CALIF.
L. R. WAGER — OXFORD
F. E. WICKMAN — STOCKHOLM

VOLUME 9 No. 3

MARCH, 1956

PERGAMON PRESS · LONDON & NEW YORK

Geochim. et Cosmochim. Acta

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORS

DR. L. H. AHRENS, *Department of Geology and Mineralogy, The University, Oxford, England.*

PROF. C. W. CORRENS, *Sedimentpetrographisches Institut der Universität, Lotzestr. 13, Göttingen, Germany.*

DR. E. INGERSON, *Geochemistry and Petrology Branch, U.S. Geological Survey, Washington 25, D.C., U.S.A.*

DR. S. R. NOCKOLDS, *Department of Mineralogy and Petrology, The University, Cambridge, England.*

PROF. F. A. PANETH, F.R.S., *Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Saarstrasse 23, Germany.*

PROF. H. C. UREY, For. Mem. R.S., *The Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies, University of Chicago, Illinois, U.S.A*

DR. JOHN VERHOOGEN, *Department of Geology, University of California, Berkeley, California, U.S.A.*

PROF. L. R. WAGER, F.R.S., *Department of Geology and Mineralogy, The University, Oxford, England.*

PROF. F. E. WICKMAN, *Naturhistoriska Riksmuseets, Mineralogiska Avdelning, Stockholm 50, Sweden.*

VOLUME 9, NO. 3 MARCH, 1956

CONTENTS

PAGE

WILLIAM WAHLER: Über die in Kristallen eingeschlossenen Flüssigkeiten und Gase 105

FRANS E. WICKMAN: The cycle of carbon and the stable carbon isotopes 136

E. A. VINCENT and A. A. SMALES: The determination of palladium and gold in igneous rocks by radioactivation analysis 154

Publishing Offices: Pergamon Press Ltd., 4 & 5 Fitzroy Square, London, W.1. (EUS 4455)

Subscription per volume (including postage) (A) £4 10s. (U.S.A. $12.60); (B) For individual subscribers certifying that the journal is for their private use, £3 10s. (U.S.A. $9.80)

Back numbers, £6 ($16.80) per volume)

Distributors: I. R. Maxwell & Co., Ltd., 4 & 5 Fitzroy Square, London, W.1

and Pergamon Press Inc., 122 East 55th Street, New York 22, N.Y.

PERGAMON PRESS LTD., 4 & 5 FITZROY SQUARE, LONDON, W.1
PERGAMON PRESS INC., 122 EAST 55TH STREET, NEW YORK 22, N.Y.

Geochimica et Cosmochimica Acta ,1956, Vol. 9, pp. 105 to 135. Pergamon Press Ltd. ,London

Über die in Kristallen eingeschlossenen Flüssigkeiten und Gase

William Wahler

Mineralogisch Petrographisches Institut der Universität Göttingen

(*Received* 25 *July* 1955)

ABSTRACT

The influence of the salt content on the filling temperature of Sorby-inclusions (primary, unaltered inclusions filled with a homogeneous gas-free liquid) was experimentally determined by the use of artificial inclusions. Capillary tubes made of soft soda glass (Jena No. 20), which after having been filled with salt solutions of fixed concentrations were sealed under vacuum, served as artificial inclusions.

The refractive indices of the inclusion-contents of eleven quartz, two beryl, and six topaz crystals of different origin were measured by a method which had been modified for this special purpose, and dates back to Kohlrausch. It consisted in measuring the critical angle of reflection in reflected light. The crystal is embedded in an immersion liquid of equal refractive index. This offers the advantage that for the transition crystal surface/immersion liquid the light is not refracted, and therefore each inclusion plane (having any orientation to the outside crystal planes) can be used for the measurement, which was not possible with methods formerly employed. The refractive indices of the included liquids ranged from $n = 1{\cdot}33$–$1{\cdot}34$, in one case (quartz No. 14) $n = 1{\cdot}37$. They correspond to a salt concentration of 0–5 per cent, respectively 25 per cent. The refractive index of the liquid CO_2 was determined to $n = 1{\cdot}15$–$1{\cdot}18$, and for gas bubbles or inclusions without liquid phases to $n = 1{\cdot}00$.

A critical discussion of former gas analyses shows that by far the largest part of the determined gases diffuse from outside through the heating vessel at high temperatures. These gases can possibly react with either adsorbed gases (adsorbed by the mostly powdered samples) or certain elements of the sample itself.

Therefore, a description of an apparatus and an analytical method is given which exclude these sources of error. The crystals are heated under vacuum until they decrepitate. The escaping gases are determined qualitatively by fractional combustion and/or by condensation, by spectrographic photographs, and quantitatively by measurement of pressure differences (manometric micro-gas-analysis). The results of the gas analyses of quartz, beryl, and topaz crystals by this method show agreement with the results of the microscopical investigation of the inclusion contents: H_2O predominates in all of the examined samples (also in those that contain liquid CO_2), and amounts to 73 vol per cent and more. In cases where a microscopical examination revealed that several inclusions of a crystal contained liquid CO_2, about 25 per cent CO_2 were found by gas analyses. The amount of CO_2 is always of the magnitude of per cent, also in cases where no liquid CO_2 is visible. The whole quantity of gases (including water in the gaseous state—contrary to most of the former analyses) amounts to 0·05–0·77 cm^3/g mineral.

The proportion $\frac{\text{Permanent gas}}{\text{Condensable gas } (CO_2)}$ equalled, with the exception of one sample (topaz 21), 1 : 10 or less. Free O_2 was not discovered. The C-bands of spectral photographs of permanent gases obtained from two of the examined samples (beryl 16, topaz 21) indicate the presence of CH_4. Other C-containing gases (C_2H_4, C_2H_6), which because of their similar vapour pressure might come into consideration, are (1) burned more easily than CH_4, and would consequently have been burned at the preceding CO and H_2 combustion, and are (2) certainly much less abundant than CH_4 in natural crystals.

In one of the analyses (quartz No. 1) the presence of He and Ar could spectrographically be proved.

An historical review is given on available analyses of substances soluted in inclusion liquids. The results are listed in a table. The statements concerning the concentration range from almost pure H_2O to saturated solutions. .Analyses carried out by the author (of the same crystals that had previously served for the gas analyses) furnished concentration values of usually 0–5 per cent, in one case (beryl No. 18) concentrated solution. Semi-quantitative spectrographic determinations of the cations indicated the presence of Na, Ca, K, in order of abundance. K was found only in a third of the examined samples. Michrochemical SO_4'' and titrimetrical Cl' determinations revealed in all samples a strong prevalence of Cl' over SO_4''. These determinations of the cations and anions confirm the results obtained by measurements of refractive indices. The concentrations derived by these two different methods are of the same order of magnitude.

Gliederung

		Seite
	Einleitung	106
1.	Der Einfluß des Salzgehaltes auf die Füllungstemperatur	107
2.	Die Brechungszahlen der Einschlußinhalte	109
3.	Die chemische Zusammensetzung der Einschlußinhalte	116
(A)	Gasanalysen	116
	(a) Aufschließverfahren	116
	(b) Analysenverfahren	117
	(c) Vorhandene Analysen der Gase, die Minerale, Gesteine und Meteorite "abgeben" und deren Deutung	118
	(d) Beschreibung der Apparatur	124
	(e) Vorbereitungen der Analysen	127
	(f) Analysengang	127
	(g) Ergebnisse der Gasanalysen	128
(B)	Analysen der in den Einschlußflüssigkeiten gelösten Substanzen	129
	(a) Historischer Überblick über die vorhandenen Analysen	129
	(b) Ergebnisse der eigenen Analysen	132
	Literatur	133

Einleitung

Das besondere Interesse, das den Flüssigkeitseinschlüssen in den verschiedensten Mineralen entgegengebracht wird, ist verständlich, wenn man bedenkt, daß sie "dabei gewesen" sind: primäre Einschlüsse bei der Bildung des Wirtkristalls und sekundäre Einschlüsse bei den Veränderungen und Einwirkungen, die der Wirtkristall nach seiner Entstehung erlitten hat. Infolgedessen kann man die Einschlüsse durch entsprechende experimentelle Fragen zu "Zeugenaussagen" veranlassen und so etwas über Entstehung und/oder Geschichte des Kristalls erfahren (manche Kristalle enthalten sowohl primäre als auch gleichzeitig sekundäre Einschlüsse).

Dieses hat man bisher hauptsächlich bei den primären Einschlüssen versucht, um etwas über die Genese—insbesondere die Bildungstemperatur—der betr. Kristalle ermitteln zu können (Sorby–Methode: Schluß von der Füllungstemperatur der Flüssigkeitseinschlüsse—hierbei erfüllen die Einschlußflüssigkeiten den Einschlußhohlraum gerade vollständig—auf die Bildungstemperatur des Kristalls). Hierzu sind zwei Grundannahmen Voraussetzung:

1. die Einschlußhohlräume wurden beim Wachstum des Kristalls vollständig mit der gasfreien, homogenen Kristallisationslösung gefüllt.
2. nach Bildung der Einschlüsse blieben diese vollständig dicht, sodaß weder etwas heraus- noch hineindiffundieren oder sonst irgendwie wandern konnte.

Die Berechtigung zur Annahme dieser Voraussetzungen erscheint heute in vielen Fällen zweifelhaft; zu 1) siehe CORRENS (1953) S. 27, Miteinschluß von Gasblasen neben der Mutterlösung bei der Züchtung von $NaClO_3$-Kristallen; zu 2) vergleiche man die S. 31 der gleichen Arbeit gegebenen Hinweise auf Experimente von FRIEDEL, DRESCHER-KADEN, MOLLWO, GRUNIG; außerdem die Arbeit von SKINNER (1953), der experimentell zeigen konnte, daß in einem mikroskopisch sonst völlig homogenen Quarzkristall ohne Vorhandensein sichtbarer Sprünge unter entsprechenden Bedingungen—deren Auftreten in der Natur nach INGERSON (1954) nicht sehr wahrscheinlich ist—Flüssigkeit in die Einschlüsse hinein-bzw. aus ihnen herausdiffundieren kann.

Sind die oben erwähnten Voraussetzungen für SORBY-Einschlüsse gegeben, so hängt die Genauigkeit der Bestimmung der Kristallisationstemperatur nach dieser Methode hauptsächlich ab von der Kenntnis des Druckes zur Zeit der Bildung des Kristalls, der Art der Einschlußflüssigkeit und der PVT-Daten für diese Flüssigkeit (bei den entsprechenden hohen Temperaturen und Drucken). Diese Daten sind nur für Wasser bekannt; als Einschlußflüssigkeiten wurden jedoch vielfach Salzlösungen ermittelt (s. weiter unten).

Außer dieser Fragestellung kann man die Einschlüsse auch als "geochemische Indikatoren" (n. CORRENS) benutzen; und zwar die primären in bezug auf Anwesenheit der Elemente bei der Bildung und entsprechend die sekundären während später erfolgten Um- bzw. Neubildungen.

In vieler Hinsicht wäre also die Kenntnis der Einschluß-Inhalte wertvoll und aufschlußreich. Die eingeschlossenen Gase und Flüssigkeiten sind in den allermeisten Fällen nur in sehr geringen Mengen vorhanden; dies erhellt einerseits die Spärlichkeit vorhandener Analysen (Lit. s. unten), andererseits zeigt es die Richtung geeigneter analytischer Methodik auf: Mikrogas- und Spektralanalyse; Brechzahlmessung (ergibt Hinweise auf Art und ev. Konzentration der Einschlußflüssigkeiten—außerdem Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Gas und Flüssigkeit).

Deshalb hat Verf. in vorliegender Arbeit versucht, Näheres über

1. den Einfluß des Salzgehaltes auf die Füllungstemperatur
2. die Brechungszahlen der Einschlußinhalte
3. die chem. Zusammensetzung der Einschlußinhalte zu ermitteln.

1. Der Einfluß des Salzgehaltes auf die Füllungstemperatur

Mit Hilfe der Abhängigkeit der Schließungstemperatur von der Art der Einschlußflüssigkeit und vom Füllungsgrad

$$= \frac{\text{spezifisches Vol.}_{20°C}}{\text{spezifisches Vol.}_{\text{Schließungstemperatur}}}$$

lässt sich bei "SORBY-Einschlüssen" (= primären, unveränderten Einschlüssen, die mit einer homogenen, gasfreien Flüssigkeit gefüllt sind) durch Messung des Füllungsgrades und der Schließungstemperatur ein Hinweis auf die Art der Flüssigkeit—z.B. wässrige Salzlösung bestimmter Konzentration—erhalten; ist

diese bekannt—z.B. durch Brechzahlmessung—, der Füllungsgrad bestimmt und die auf dem Heiztisch ermittelte Schließungtemperatur (= Bildungstemperatur innerhalb der durch die Abschätzung des Bildungsdruckes bedingten Fehlergrenzen; dieser Druckeinfluß ist vernachlässigbar bei hohen Füllungsgraden = niedrige Schließungtemperatur) verschieden von der theoretisch zu erwartenden, so muß ein "Nicht-Sorby-Einschluß" vorliegen; sei es, daß der Einschluß sekundär verändert wurde, oder es wurden schon primär Gase miteingeschlossen. (Auf diese Unterscheidungsmöglichkeit: Sorby-Einschluß/Nicht-Sorby-Einschluß hat zuerst Correns (1953) aufmerksam gemacht).

Soweit dem Verf. bekannt, gibt es Messungen des spezif. Vol. bzw. der Dichte von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen nur für Wasser (D'Ans-Lax, S. 1063/64) bis zum kritischen Punkt und für wässrige Salzlösungen verschiedener Konzentration bis 100°C (Int. Crit. Tabl. III (1928) 79, 87), bis 200°C (Sorby (1858) 462) und am kritischen Punkt (Schröer (1927) 79).

Deshalb wurde der Einfluß des Salzgehaltes auf die Schließungstemperatur bis ~350°C experimentell für 10-, 20-, und 26%ige NaCl- und 20%ige KCl-Lösungen wie folgt ermittelt:

In ihrem unteren Teil etwas erweiterte Kapillaren (bei größeren Flüssigkeitsmengen fallen die bei der Volumenbestimmung auftretenden Fehler weniger ins Gewicht; zugleich kann der Füllungsgrad im oberen, kapillaren Teil genauer bestimmt werden) aus Jenaer Geräteglas 20 mit einem ϕ_i = 1–2 mm und ϕ_a = 8 mm wurden mit den entsprechenden Lösungen bis zu einer bestimmten Marke verschieden weit gefüllt, sodaß die zu erwartende Schließungstemperatur nicht über 350°C lag (höhere Schließungstemperaturen = geringere Füllungsgrade konnten nicht bestimmt werden, da dann die Kapillaren schon vor ihrer Füllung platzten). Danach wurden noch einige Tropfen destillierten Wassers zugegeben und mit einer Gasballastpumpe (Leybold) vorsichtig begonnen abzupumpen. Wenn die in der Lösung vorhandenen Gase anfingen hochzuperlen, bzw. die Lösung zu sieden begann, wurde die Pumpe sofort durch einen Hahn abgesperrt, damit die Blasen nicht zu groß werden und Teile der Flüssigkeit aus der Kapillare herausdrücken konnten. Auf diese Weise gelang es mit einiger Geduld, die Lösungen gasfrei zu bekommen und den zugesetzten Teil des aqua dest. ohne Sieden der Lösung wieder abzupumpen. Wenn der Flüssigkeitsspiegel die erste Marke wieder erreicht hatte, wurde das offene Ende zugeschmolzen (bei laufender Pumpe), sodaß jetzt nur die betr. Lösung + Wasserdampf eingeschlossen war.

Das Volumen der Flüssigkeit ergab sich aus dem Gewicht der Lösung und ihrer Dichte. Das Gesamtvolumen war vorher durch Auswägung mit destilliertem Wasser bestimmt worden. Das Füllen der Kapillaren erfolgte mittels entsprechend lang und dünn ausgezogener Tropfpipetten aus Glas.

Die so erhaltenen "künstlichen Einschlüsse" kamen dann in einen zylindrischen Erhitzungsblock aus Aluminium (ϕ = 55 mm), der in der Mitte eine entsprechende Bohrung und seitlich zwei enge (~1 mm), gegenüberliegende Schlitze hatte, durch welche die beim nachfolgenden langsamen Erhitzen in einem Widerstandsofen zunehmende Füllung des "Einschluß"-Hohlraumes beobachtend verfolgt und ein ev. vorzeitiges Zerspringen der Kapillare sofort erkannt werden konnte. (Hierzu wurde der Al-Block jeweils ganz kurze Zeit ein Stück aus dem Ofen herausgezogen—während der gesamten Aufheizzeit etwa 2–3 mal). Dicht neben der Bohrung für die Kapillare war eine zweite, engere zur Aufnahme eines Cu-Konstantan-Thermoelementes. Bei Dekreptitation wurde die Temperatur abgelesen. In gesonderten Versuchen mit destilliertem Wasser wurde die Zunahme des Kapillarvolumens beim Aufheizen (durch die thermische Ausdehnung des Glases und den wachsenden Innendruck) ermittelt und dann entsprechend berücksichtigt.

Ergebnisse siehe Abb. 1.

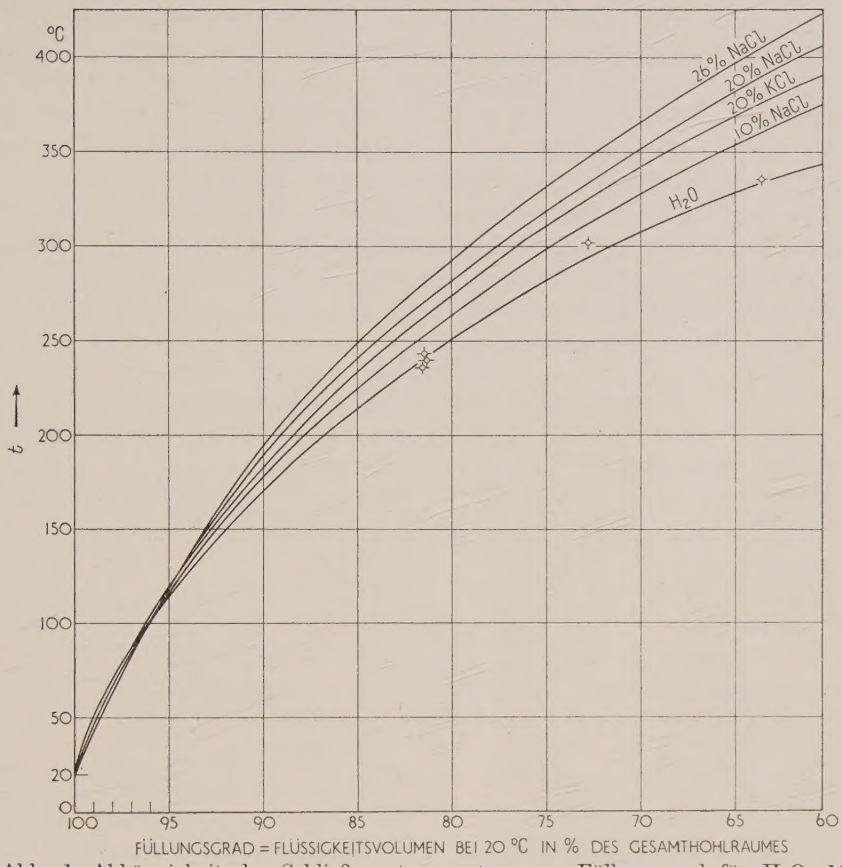

Abb. 1. Abhängigkeit der Schließungstemperatur vom Füllungsgrad für H_2O, 10%-, 20%-, 26%ige NaCl- und 20%ige KCl-Lösungen. Die Kurve für reines Wasser wurde nach den bekannten Werten gezeichnet; somit ergeben die mit aqua dest. erhaltenen Versuchswerte ein Maß für die Genauigkeit der angewandten Methode.

2. Die Brechungszahlen der Einschlußinhalte

Bisher wurden in der Literatur (s. Correns, 1953, 28) folgende Einschlußflüssigkeiten beschrieben: Wasser, wässrige Salzlösungen, flüssige CO_2, Kohlenwasserstoffe. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, unterscheiden sich die Brechungszahlen dieser Flüssigkeiten so stark voneinander, daß deren Messung auf nur zwei Dezimalstellen genau bereits eine sichere Unterscheidungsmöglichkeit bietet und bei Vorliegen einer wässrigen Salzlösung außerdem noch einen Hinweis auf die Höhe der Konzentration ergibt. (Lediglich Pentan und Äthylalkohol haben gleiche Brechungszahlen wie stark konzentrierte (20%ige) Salzlösungen; in solchen Fällen könnten aber Viskositätsunterschiede als Kriterium herangezogen werden.) Bei dieser Meßgenauigkeit macht sich der Druckeinfluß auf die Brechungszahlen für Wasser erst bei 700 at und für beispielsweise Benzol bei 200 at bemerkbar (s. Tab. 2); ein Grund, keine höhere Meßgenauigkeit anzustreben.

Die einzige Methode, diese Brechungszahlen zu messen, ist die der Totalreflexion an einer der ebenen Einschlußflächen (mindestens eine ebene Einschlußfläche ist also Voraussetzung!). Man kann nun entweder im durchfallenden Licht

beobachten, nach welcher Drehung die Einschlußfläche kein Licht mehr durchläßt (= Eintritt der Totalreflexion)—Stegmüller (1952)—, oder aber im reflektierten Licht den Grenzwinkel der Totalreflexion messen—Brewster (1826). Beide Autoren sind bei ihrer Methode der Beobachtung abhängig von der Lage der zur Messung dienenden Einschlußfläche zu den Begrenzungsflächen durch den Kristall, insofern, als der Eintritt der Totalreflexion nicht für jede beliebige Lage des Einschluß' beobachtbar ist (Stegmüller, S. 190; Brewster, S. 408). Durch Eintauchen der Kristalle in ein Einbettungsmedium gleicher Brechungszahl wird man dagegen völlig unabhängig von der äußeren Begrenzung durch den Kristall (hier tritt keine Brechung mehr auf) und es kann ein Einschluß in jeder

Tabelle 1

Brechungszahlen verschiedener Flüssigkeiten

Wasser	$n_D^{20} = 1{,}3329877$ (D'Ans-Lax, 705, 1189/90)
Pentan (erster flüss. KW!)	$n_D^{20} = 1{,}358$
Hexan	$n_D^{20} = 1{,}375$
Heptan	$n_D^{20} = 1{,}387$
Oktan	$n_D^{20} = 1{,}3976$
Dodekan	$n_D^{20} = 1{,}4219$
Benzol	$n_D^{20} = 1{,}5014$
Äthylalkohol	$n_D^{20} = 1{,}3605$

Wässrige Salzlösungen $n_D^{17,5°}$ (D'Ans-Lax, 1192)

	1%	2%	4%	10%	15%	20%	30%
NaCl	1,33495	1,33667	1,34002	1,34963	1,35721	1,36446	—
KCl	1,33455	1,33589	1,33848	1,34598	1,35199	1,35778	—
K_2SO_4	—	1,33571	1,33807	1,34266	—	—	—
Na_2CO_3	—	1,33762	1,34172	1,35312	1,36154	—	—
$CaCl_2$	1,33556	1,33788	1,34251	1,35589	1,36652	—	—

Ganz ähnlich liegen die Brechungszahlen anderer Salzlösungen.

Flüssige CO^2 (L.B. I, 682; II, 966)

$n_D^{15,5°C} = 1{,}192$
$n_D^{18,5°} = 1{,}186$
$n_D^{24°} = 1{,}173$
$n_D^{20°} = 1{,}182$ (interpoliert)

Tabelle 2

Druckabhängigkeit der Brechungszahlen versch. Flüssigkeiten.

	(D'Ans Lax, 1190) n_D^{20}—Zunahme pro at Druckerhöhung.
Wasser	$1{,}514 \cdot 10^{-5}$
CS_2	$6{,}583 \cdot 10^{-5}$
C_6H_6	$5{,}060 \cdot 10^{-5}$

beliebigen Lage dazu gemessen werden. Nicht meßbar sind lediglich Einschlüsse ohne mindestens eine ebene Fläche oder wenn diese gerade in den Meßstellungen von dicht dabei liegenden anderen Einschlüssen oder sonstigen Störungen im Kristall verdeckt wird.

Liegt ein doppelbrechender Kristall vor, so macht sich der Fehler, der dadurch entsteht, daß jetzt natürlich eine Brechung auftritt beim Übergang des Lichtes vom Kristall zur Einbettungsflüssigkeit (mit dem mittleren n des Kristalls), bei geringer Doppelbrechung—wie z.B. bei Quarz—erst in der 3. Dezimale bemerkbar, wie eine Überschlagsrechnung zeigt. Ist die Doppelbrechung größer, so kann man ein Nicol'sches Prisma im Mikroskoptubus einschieben, also nur eine bestimmte Schwingungsrichtung im Kristall beobachten und damit eine bestimmte Brechungszahl, die vorher ermittelt (Totalreflektometer) und auf die dann die Brechungszahl der Einbettungsflüssigkeit eingestellt werden kann.

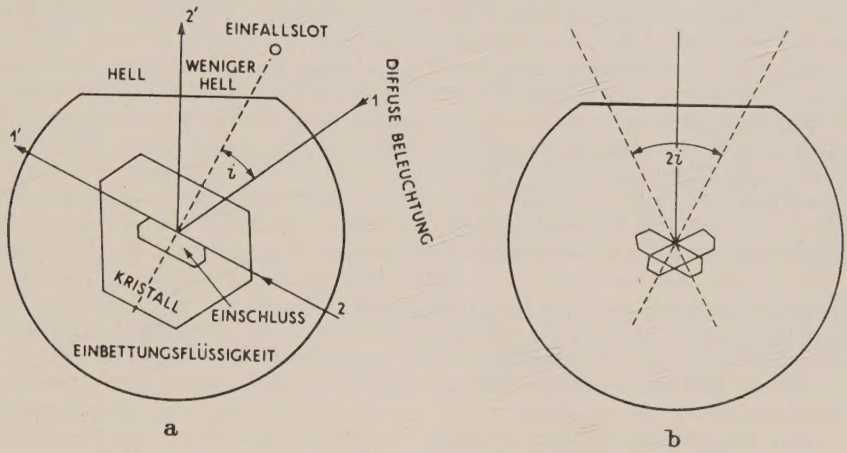

Abb. 2. Prinzip der Brechungszahlmessung an Kristalleinschlüssen.

In vorliegendem Falle wurden die Grenzwinkel der Totalreflexion im reflektierten Licht nach der Kohlrausch'schen Methode gemessen (Kohlrausch (1935), S. 386; oder s. Groth (1905), S. 28 f). Ihr Prinzip sei an Hand von Abb. 2 kurz erläutert. In Abb. 2a ist die Einschlußfläche in einer der beiden Meßstellungen gezeichnet, in der gerade die Grenzlinie der Totalreflexion (hell/weniger hell) das Gesichtsfeld halbiert. Alles durch 1–2 begrenzte Licht wird an der Einschlußfläche totalreflektiert und die entsprechende Gesichtsfeldhälfte ist hell. Dagegen wird das durch 0–1 begrenzte, einfallende Licht nur zum Teil reflektiert—ein Teil geht nach Brechung durch den Einschluß hindurch—und die entsprechende Gesichtsfeldhälfte ist weniger hell. Mit einem Objektiv genügend großen Öffnungswinkels (hoher Apertur) kann man bei manchen dreiphasigen Einschlüssen (wässrige Lösung, flüssige CO_2, Gas) alle drei Grenzlinien nebeneinander sehen.

Nach dem Brechungsgesetz gilt:

$$n_{\text{Einbettungsflüssigkeit}} \cdot \sin i = n_{\text{Einschluß}} \cdot \sin 90°,$$

wobei i der Grenzwinkel der Totalreflexion ist.

In Abb. 2b sind beide Meßstellungen gezeichnet. Der Winkel, um den der

Kristall gedreht werden muß, damit jeweils die Grenzlinie der Totalreflexion im Fadenkreuzschnittpunkt steht, ist offenbar gleich $2i$; dieser wird am Teilkreis des Achsenwinkelapparates abgelesen.

Mit Hilfe dieser Methode wurden die Brechungszahlen der Einschlußinhalte im reflektierten Licht wie folgt gemessen:

Auf dem Goniometerkopf eines einkreisigen Reflexionsgoniometers (Fuess, Nr. 2) ist mit Klebwachs ein zylindrisches Glasgefäß aufgekittet, das auf einer Seite von einer planparallelen Platte abgeschlossen ist (ein mit Araldit aufgekitteter Objektträger). Wegen der für vorliegenden Zweck zu schwachen Vergrößerung des Beobachtungsfernrohres des Goniometers wurde es durch einen Mikroskoptubus ersetzt, dessen Fadenkreuz genau auf die Drehungsachse des Goniometers eingestellt wurde mit Hilfe eines auf den Goniometerkopf aufgesetzten Glasstäbchens, dessen eines Ende zu einem ganz dünnen Glasfaden ausgezogen war. Durch seine Zylinderlinsenwirkung sieht man bei der Beobachtung durch das Mikroskop einen sehr feinen, hellen Strich, auf den sehr genau eingestellt werden kann.

Mittels des Goniometerkopfes konnte nun die planparallele Platte des Glasgefäßes genau senkrecht zur optischen Achse des Mikroskoptubus gestellt werden (Beleuchtung durch das Collimatorrohr bei engem Websky'schen Spalt; dann waren bei nicht genauer Senkrechtstellung der planparallelen Platte zur Beobachtungsrichtung zwei Spaltbilder sichtbar: ein auch bei Drehung des Glasgefäßes mit dem Goniometerkopf stehenbleibendes, direktes Bild und ein sich mitdrehendes Bild auf der planparallelen Platte. Durch genaue Übereinanderstellung der beiden Bilder konnte die planparallele Platte senkrecht zur Mikroskopachse gestellt werden).

In dieses mit der entsprechenden Einbettungsflüssigkeit gefüllte Gefäß tauchte der zu untersuchende Kristall von oben ein, mit Klebwachs an eine kleine Haltepinzette gekittet, die in den Goniometerkopf eines Achsenwinkelapparates nach E. A. Wülfing (Fuess) festgeschraubt wurde. Der Limbusträger des Achsenwinkelapparates war heraus—und dann um 180° gedreht wieder eingeschraubt worden, sodaß jetzt beide Geräte (Goniometer und Achsenwinkelapparat) leicht so nebeneinander aufgestellt werden konnten, daß die Drehungsachsen ihrer beiden Goniometerköpfe genau in Übereinstimmung zu bringen waren.

Nun brauchte nur noch der zu untersuchende Einschluß mittels des Goniometerkopfes des Achsenwinkelapparates so zentriert und justiert werden, daß die Drehungsachse in die ebene, vordere Einschlußfläche fiel. Alsdann wurde das Mikroskop durch Einschieben der Amici-Bertrandlinse auf unendlich (=parallele Strahlen) eingestellt, die Einschlußfläche seitlich mit diffusem Licht beleuchtet und die Messung konnte beginnen.

Die Winkel wurden jeweils dreimal gemessen und davon das Mittel genommen.

Wie Probemessungen an einer Glasplatte mit bekanntem Brechungsquotienten (Eichplättchen zu einem Totalreflektometer) zeigten, kann man mit dem beschriebenen Verfahren bei Beleuchtung mit einer Na-Dampflampe ohne besondere Mühe bis auf die 3. Dezimale genau messen.

Die benutzten Einbettungsflüssigkeiten waren bei Quarz: Nitrobenzol, $n_D^{20} = 1{,}55319$; bei Beryll: Anilin, $n_D^{20} = 1{,}58629$; bei Topas: Chinolin, $n_D^{24,9} = 1{,}6245$ (D'Ans-Lax, S. 706, 701, 702).

Ein besonderer Vorteil der Methode liegt darin, daß der Einschluß bei der Messung nicht zerstört werden muß.

In folgenden Mineralen wurden die Brechungszahlen der Einschlußinhalte gemessen:

1. Quarz von Madagaskar.

Ein auf 80 × 35 × 12 mm geschnittenes Stück des klaren Quarzes, das parallel der Ebene anpoliert ist, in der etwa 300 Flüssigkeitseinschlüsse mit Gasblasen und einige Einschlüsse ohne Libelle von 0,003 bis 3 mm Größe in Form negativer Kristalle angeordnet sind (das Gros der Einschlüsse hat eine Größe von 1–2 mm).

Von manchen Gaseinschlüssen gehen Sprünge aus; es sind aber auch solche ohne erkennbare Sprünge vorhanden. Auch einige wenige Flüssigkeitseinschlüsse zeigen Sprünge. Beim ganz langsamen Aufheizen eines Teilstückes des Kristalls (auf einem Mikroskopheiztisch) bildete sich bei etwa 285°C—lange bevor die Schließungstemperatur erreicht war—von einem der großen Flüssigkeitseinschlüsse unter leichtem Knacken ein Sprung bis zur äußeren Oberfläche des Kristallstückes, in den hinein sofort die Flüssigkeit verschwand. s. Abb. 3. Kurze Zeit darauf kristallisierten auf einer Fläche dieses Einschlusses Kristalle in Skelettform (s. Abb. 4). In einem anderen Flüssigkeitseinschluß entstand beim Erhitzen bei etwa 150°C eine zweite, kleinere Libelle, die bei 220°C wieder verschwand. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um CO_2, da hierfür die Löslichkeit in Wasser mit steigender Temperatur zunächst ab- und dann wieder zunimmt.— Für die flüssige Phase ergab die Brechungszahlmessung: $n = 1{,}34$. Für die Libellen oder aber die Einschlüsse ohne Libelle wurde $n = 1{,}00$ gefunden, also ein Gas.

2. Quarz vom Striemtal am Oberalpstock, Graubünden.

Ein beidseitig idiomorph ausgebildeter Kristall, 6 × 10 mm, enthält 0,3 mm große, kristallographisch begrenzte und einen unregelmäßig geformten Einschluß von 0,9–1,5 mm Größe, alle ohne Libelle; daneben in gewundenen Ebenen (verheilte Bruchflächen) Scharen kleiner Einschlüsse (0,03–0,05 mm), teilweise mit Libelle, die in der Einschlußflüssigkeit umhertanzt. Die Brechungszahl der Einschlüsse ohne Libelle war $n = 1{,}00$.

In weiteren Quarzkristallen von Arkansas, Southside of Fourche Mt., Polk County, sowie auch von Schemnitz, Ungarn, waren kristallographisch begrenzte Einschlüsse ohne Libelle von mm-Größe sichtbar, deren Brechungszahlen sich als $n = 1{,}00$ ergaben.

6. Bergkristall von Bristol, England.

Ein stengelig gewachsener, einseitig idiomorph begrenzter, klarer Kristall, 5 × 15 mm, enthält nahe dem Ende, mit dem er aufgewachsen war in steil zur *c*-Achse verlaufenden Ebenen viele ganz unregelmäßig begrenzte Einschlüsse von 0.03–0,3 mm Größe mit Libelle (eine sehr häufig zu beobachtende Erscheinung): $n = 1{,}34$.

7. Bergkristall von Tavetsch, Graubünden.

In Kluftquarzkristallen von cm-Größe sind sehr viele kleine, 0,0009 (bis 0,2 mm in einigen Fällen), teils unregelmäßig geformte, teils kristallographisch begrenzte Einschlüsse mit Libelle regellos verteilt. Beim langsamen Erhitzen bildeten sich bei 250°C viele Sprungrisse—wie von einem Hammerschlag—in die die Flüssigkeit hineinwanderte. Als Brechungszahl ergab sich $n = 1{,}33$.

8. Bergkristall, Juliusgrube am Unterberge bei Kongsberg.

Ein stengeliger Kristall, einseitig idiomorpher Begrenzung, 4 × 20 mm, enthält viele kleine (0,03–0,15 mm) Einschlüsse mit Libelle in völlig unregelmäßiger Verteilung. $n = 1{,}33$.

9. Bergkristall, Kaukasus.

Ein einseitig idiomorph begrenzter Kristall, 5 × 6 × 11 mm, enthält viele große (0,3–3 mm) Flüssigkeitseinschlüsse mit relativ großer Libelle, größtenteils kristallographisch begrenzt und orientiert. Einige Einschlüsse sind mit farbloser, andere mit gelblicher und wieder andere mit beiden Flüssigkeiten gleichzeitig gefüllt; in diesem Falle schwimmt die gelbliche auf der farblosen und umgibt so die Libelle. Die Brechungszahl konnte leider nur an der farblosen Flüssigkeit gemessen werden, da keine zur Messung günstige Fläche zu finden war, die von der gelblichen Flüssigkeit benetzt wurde. $n_{\text{farblose Fl.}} = 1{,}33$. Aus dem Wandern der BECKE'schen Lichtlinie ergibt sich: $n_{\text{gelbl.Fl.}} > n_{\text{farbl.Fl.}}$

10. Quarz aus Kristallsand vom Südwestufer der Bucht von Balige, Toba.

In den schlecht gerundeten Quarzkörnern von etwa 5 mm Durchschnittsgröße sind zahlreiche rhomboederförmige Einschlüsse (0,03–0,24 mm) enthalten, deren Flächen nach außen gewölbt sind. Alle Einschlüsse enthalten mehrere (bis zu etwa 20) unbewegliche Bläschen, die auch beim Erhitzen auf 450°C keinerlei Veränderungen zeigen. Wegen der Wölbung der Einschlußflächen konnten die Brechungszahlen nicht gemessen werden.

12. Bergkristall von Mexiko.

In einem stengelig gewachsenen, einseitig idiomorph begrenzten Kristall, 1 × 3 cm, befinden sich neben vielen kleineren, ganz unregelmäßig geformt und angeordneten zwei große (0,6 × 0,75 und 0,3 × 0,45 mm) Einschlüsse (negative Kristalle) mit Libelle, wobei die eine Libelle fast den ganzen Einschlußhohlraum einnimmt. $n = 1{,}00$; $n = 1{,}337$.

13. Bergkristall, Mexiko.

Ein Kristall gleicher Ausbildung wie unter (12), 4 × 20 mm, enthält drei große (0,6–1 mm) Einschlüsse (negative Kristalle) ohne Libelle; daneben sehr dünne, scheibchenförmige Einschlüsse mit Libelle. $n = 1{,}00$; $n = 1{,}33$.

14. Bergkristall, Little Falls, Hercimer County, New York.

1/2 bis 1 cm große, beidseitig idiomorph begrenzte Kristalle enthalten sowohl unregelmäßig geformte als auch kristallographisch begrenzte Einschlüsse mit und ohne Libelle von 0,003–0,18 mm neben einem Rieseneinschluß ohne Libelle von 1,2 × 2,1 mm Größe, der mit der Kristalloberfläche durch einen Sprung in Verbindung steht: $n = 1{,}00$. Teilweise enthalten die Einschlüsse auch zwei flüssige Phasen: $n = 1{,}00$; $n = 1{,}18$; $n = 1{,}37$.

15. Amethyst, Ural.

Ein Bruchstück einer Druse mit Kristallen von cm-Größe enthält zwei je 5 × 1 mm große, völlig unregelmäßig geformte Einschlüsse, die mit sehr wenig H_2O (an den Rändern) und flüssiger CO_2—bei relativ sehr großer Libelle—gefüllt sind, sodaß beim Erwärmen mit der Hand die ganze flüssige CO_2 verdampfen kann.

Abb. 3.

Abb. 4.

Abb. 3. Einer der Flüssigkeitseinschlüsse in Quarz von Madagaskar (Nr. 1), der beim Erhitzen auf dem Heiztisch durch einen Sprung zum Gaseinschluß wurde.

Abb. 4. Derselbe Einschluß wie Abb. 3 etwa 20 sec nach Auftreten des Sprunges: auf einer der Einschlußflächen kristallisieren die Salze aus, die in der Einschlußflüssigkeit gelöst waren.

16. Beryll, Rio Guanhães, Minas Geraes.

Ein einseitig idiomorph ausgebildeter Kristall, 3,5 × 5,5 × 20 mm, ist in zur c-Achse beliebigen Richtungen (= verheilte Bruchflächen) von Einschlußscharen durchzogen. Die Einschlüsse sind zum Teil röhrenförmig prismatisch, z.T. unregelmäßig ausgebildet (0,009–0,06 × 0,3 mm). Außer diesen liegen etwa 1 mm tief unter einer der Prismenoberflächen röhrenförmige Einschlüsse (auch einige unregelmäßige), die parallel c orientiert sind und deren Größe um 0,06 × 0,6 mm schwankt; daneben ein größerer (0,12 × 0,21 mm) gleicher Orientierung. Alle enthalten zwei flüssige Phasen und eine Libelle. Durch gelindes Erwärmen (auf $t > 31°C$) verschwindet eine der flüssigen Phasen. Bei der Brechungszahlmessung konnten die drei Grenzlinien der Totalreflexion bei einer Einstellung nebeneinander beobachtet und dann nacheinander gemessen werden. Es ergab sich: $n = 1{,}00$; $n = 1{,}335$; $n = 1{,}16$.

17. Beryll, Brasilien,

mit ähnlichen Einschlüssen wie unter 16, enthielt jedoch nur eine flüssige Phase (+Libelle), die beim Erwärmen über 31°C verschwand: $n = 1{,}15$.

18. Beryll, Spitzkopje, S.W.-Afrika.

Ein einseitig idiomorph ausgebildeter Kristall, 4 × 5 × 15 mm, dessen unteres Ende, 4 mm, starke Trübung zeigt. Hiervon ausgehend erstrecken sich bis etwa in die Mitte des Kristalls Einschlußscharen in Ebenen schräg geneigt zur c-Achse. Die 0,0009–0,3 mm großen, völlig unregelmäßig geformten und häufig ausgeschwänzten Flüssigkeitseinschlüsse haben eine relativ große Libelle. In mehreren der Einschlüsse waren würfelförmige Kriställchen = NaCl (s. weiter unten: Salzanalysen) zu sehen. Trotz besonderer Mühe konnte keine zur Brechungszahlmessung günstige Einschlußfläche gefunden werden.

19. Topas, Mursinka (Umgegend von Jekaterinburg), Ural.

Das Endstück eines farblosen, freigewachsenen Kristalls von 1 cm-Größe enthält viele Dreiphaseneinschlüsse (zwei Flüssigkeiten und Libelle) neben Einschlüssen ohne Gasblase, von denen Spaltrisse ausgehen. Die Einschlüsse liegen in gekrümmten Ebenen beliebiger Richtung und haben meistens völlig unregelmäßige, ausgeschwänzte Formen; teilweise sind sie untereinander verbunden und haben dann ein bizarres, an Wurzelgeflecht erinnerndes Aussehen. Die Größe schwankt von winzig bis 2 mm (in ihrer Längsrichtung). Gemessen wurden: $n = 1{,}33$; $n = 1{,}17$; $n = 1{,}00$.

20. Topas, Hütte Miask im Ilmengebirge (Ural).

In einem vollkommen idiomorph ausgebildeten Kristall, farblos, cm-Größe, findet sich ein teilweise gut kristallographisch begrenzter und parallel dem Wirtkristall orientierter Einschluß von 0,24 × 0,45 mm Größe mit relativ großer Libelle, ($\phi = 0{,}15$ mm). Daneben ist noch ein kleinerer, ganz ähnlicher Einschluß zu sehen, $n = 1{,}33$.

21. Topas, Nakatsu-gawa, Provinz Mino (Japan).

Das obere Drittel des 3 × 3 × 17 mm großen, freigewachsenen Kristalls ist ohne jede erkennbare Unregelmäßigkeit gewachsen. Mit Annäherung an die Aufwachsungsebene treten zunehmend Scharen von Einschlüssen mit Libellen auf, die völlig unregelmäßig geformt und in wahllos gewundenen Ebenen angeordnet sind. Einige wenige Einschlüsse haben eine Größe von 0,05 mm; die meisten sind 0,0003 und kleiner. An einem Einschluß, der nur zwei Flüssigkeiten enthielt, ohne Libelle, wurde $n = 1{,}186$ gefunden. Die flüssige CO_2 nahm fast den ganzen Hohlraum ein; deshalb konnte von der zweiten Flüssigkeit (ähnliches Aussehen wie wässrige Lösung) keine Grenzlinie beobachtet werden.

22. Topas, Nakatsu-gawa, Provinz Mino (Japan).

Bei diesem Kristall, farblos, 10 × 10 × 45 mm, sind sehr viele kleine (0,15 mm bis ganz winzig), bizarre Einschlüsse mit Libelle sichtbar und zwar auch im oberen, freigewachsenen Ende. $n = 1{,}00$; $n = 1{,}33$.

23. Topas, Ural.

Ein längs einer Spaltfläche halbierter Geröllkristall von 10 × 20 mm enthält teilweise kristallographisch begrenzte, 0,9 × 1,2 mm große Einschlüsse, bei denen die Libelle etwa die Hälfte des Hohlraumes einnimmt; daneben in gewundenen Ebenen Scharen von Einschlüssen (0,09 mm bis ganz winzig = 0,0001 mm). die größtenteils kristallographisch begrenzt sind. $n = 1{,}00$; $n = 1{,}34$.

24. Topas, Tokoyama micra, Yenagori, Provinz Mino (Japan).

Nur im unteren Drittel des einseitig idiomorph ausgebildeten, 5 × 20 mm großen Kristalls sind gewundene Ebenen mit völlig regellosen Einschlüssen von 0,24 mm und kleiner sichtbar; wegen der relativ großen Libellen konnte nur eine Brechungszahl gemessen werden: $n = 1{,}00$.

3. Die chemische Zusammensetzung der Einschlußinhalte

(A) *Gasanalysen*

(a) *Aufschließverfahren*

Die in den Einschlüssen enthaltenen Gase kann man auf verschiedene Weise befreien und so einer Analyse zugänglich machen:

1. mechanisch
   (a) durch Anbohren oder Anstechen der Einschlüsse unter einer Sperrflüssigkeit (Hg oder dest. H_2O)—s. Davy (1822).
   (b) durch Zerstören der Kristalle im Vakuum—s. Chamberlin (1908), S. 39, Einschrauben eines Kolbens in einen Zylinder, auf dessen Boden der Kristall liegt.—Elinsson (Refer. in Chem. Abstr. 1951, 8739_i), Vakuumkugelmühle von 40 cm Durchmesser.—Suess (1951), Zerdrücken der Kristalle im Inneren eines Kupferrohres ($\phi = 20$ mm) von außen mittels eines Schraubstockes; das Kupferrohr bleibt hierbei völlig vakuumdicht.

2. chemisch
   (a) durch Auflösen der Proben (Minerale, Meteorite) im Vakuum in geeigneten Lösungsmitteln: Hillebrand (zit. n. Chamberlin); Travers (1898); Ramsay (zit. n. Chamberlin); Gautier (1901), (zit. n. Hüttner); Hüttner (1905); Chamberlin (1908); Paneth (1928); Karlik (1939).
   (b) durch Auflösen, wobei das Lösungsmittel gleichzeitig als Sperrflüssigkeit dient: Tammann und Seidel (1932).

3. thermisch
   (a) durch Erhitzen der Proben im Vakuum (meist Rotglut; bei Shepherd 1200°C): Wright (1881); Dewar and Ansdell (1886); Tilden (1896/97); Ramsay and Travers (1897); Morse (1905); Chamberlin (1908); Brun (1909), (zit. n. Suess); Groothoff (1916); Shepherd (1925), (1938); Suess (1952).
   (b) durch Ausfrieren der Flüssigkeitseinschlüsse mit hohem Füllungsgrad (Frostsprengung); Söchting (1859); (zit. n. Smith); Taber (1950).

(b) *Analysenverfahren*

Die so erhaltenen Gase können nun—je nach Menge—quantitativ analysiert werden:

1. volumetrisch, also durch Volumenmessung bei p = konst. und t = konst. jeweils vor und nach den Reaktionen und/oder Absorbtionen mittels fester oder flüssiger Reagentien.
2. manometrisch, also durch Druckmessungen bei V und t = konst. jeweils vor und nach den einzelnen Reaktionen und/oder Absorbtionen mittels fester Reagentien (meist in Pulverform) oder dem Ausfrieren bestimmter Anteile.

Beide Verfahren sind sowohl für Mikro- als auch Makrogasmengen von verschiedenen Autoren ausgearbeitet worden. Näheres über Mikromethoden siehe bei Schwarz (1935), Kirk (1950), und Nash (1950); allgemein über Gasanalysen bei Wagner (1942) und Guérin (1952).

Arbeitet man volumetrisch, so ist immer eine Absperrflüssigkeit erforderlich, in der sich die vorhandenen Gase entsprechend den Löslichkeitsverhältnissen lösen; da man in vorliegendem Falle nicht weiß, welche Gase vorhanden sein werden, kann man die Flüssigkeiten also nicht vorher durch entsprechende Gasmischungen sättigen und so diese Fehlerquelle ausschalten. Das Gleiche gilt für die flüssigen Reagentien; bei den festen Reagentien (mit gewollt großer Oberfläche) sind Adsorbtionsverluste unvermeidbar. Unter möglichster Umgehung dieser Schwierigkeiten durch Verwendung von Hg als Sperrflüssigkeit und nur fester Reagentien (Methode nach Blacet und Mitarb.—s. Treadwell-Tab. S. 222) konnte Lewis (1949) Gasmischungen bis zu 20 mm^3 auf $\pm$ 1% genau analysieren. (Auf hierbei mögliche Verunreinigungen der zu analysierenden Gasprobe durch an den Reagenzperlen adsorbierte Gase der Luft, welche beim Einführen der Perlen in den durch Hg abgeschlossenen Analysenraum miteingeschleppt werden, machte Haden und Mitarb. (1941) aufmerksam).

Die Empfindlichkeit der manometrischen Methode ist dagegen wesentlich größer; so entspricht bei einem Analysenvolumen von 490 cm^3 1 mm^3 Gas von

Normalbedingungen einem Druck von $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Torr. Da man Druckdifferenzen bis 10^{-5} Torr mit ziemlicher Genauigkeit messen kann, lassen sich also nach dieser Methode noch Gasmengen von $0{,}01\ mm^3 = 2{,}7 \cdot 10^{14}$ Moleküle erfassen; das entspricht bei CO_2 z.B. $\sim 10^{-5}$ mg.

Erheblich beeinträchtigt werden kann jedoch diese theoretisch mögliche Genauigkeit durch selektive Adsorbtion der leichter adsorbierbaren Komponenten der zu analysierenden Gasmischungen an den Gefäßwänden. Trotzdem erschien — wegen der zu erwartenden minimalen Gasmengen—die manometrische Mikrogasanalyse als der für vorliegenden Zweck einzig erfolgversprechende Weg. Da außerdem die Einschlußflüssigkeiten auf gelöste Salze untersucht werden sollten (anschließend an die Gasanalyse), war ein Arbeiten mit einer Sperrflüssigkeit— außer Hg—von vornherein auszuschließen.—Aus den oben angeführten Gründen wurden bei den quantitativen Bestimmungen überhaupt keine Reagentien benutzt, sondern alle Analysenresultate durch fraktionierte Verbrennung und/oder Kondensation erhalten [lediglich die H_2O-Bestimmung wurde mit CaH_2-Pulver ausgeführt (s. L. Hackspill u. Mitarb. (1924); Klamann (1953))—indem der hierbei nach der Reaktion: $CaH_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + 2\ H_2$ entstehende H_2 durch Druckmessung ermittelt wurde—da wegen der besonders starken Adsorbtion des Wassers an den Glaswandungen die Fehlergrenzen dieser Methode sowieso durch Blindversuche bestimmt werden mußten. Die übrigen Gase der Proben kamen jedoch überhaupt nicht mit dem CaH_2 in Berührung].

(c) *Vorhandene Analysen der Gase, die Minerale, Gesteine und Meteorite "abgeben" und deren Deutung*

Die Mehrzahl der Bearbeiter hat die Gase aus den Proben durch Erhitzen befreit und dann volumetrisch analysiert.—(Die manometrische Methode der Gasanalyse wurde erstmalig 1912 von I. Langmuir beschrieben, der ihre hohe Empfindlichkeit zur Untersuchung von Gasreaktionen an festen Oberflächen ausnutzte).—Dabei fanden sie: hauptsächlich H_2O, CO_2, H_2; beträchtlich CO, N_2, CH_4; in geringem Maße H_2S, SO_2, NH_3, Kohlenwasserstoffe und Edelgase (He und Ar), wobei diese letzteren nur in speziellen Proben über Spurenmengen hinausgehen. Tilden (1897) glaubte, aus diesen Ergebnissen (er betont. daß er bei seinen Analysen nie freien O_2 fand—was bei seiner Art der Heizung (mit Bunsenbrenner oder Gebläse bis zur Erweichung des Glasbehälters) nicht verwunderlich ist!) Schlüsse auf eine stark mit reduzierenden Gasen (H_2, CO, CH_4) angereicherte Gasphase bei der Bildung der Minerale ziehen zu können, da er für selbstverständlich hielt, daß diese gefundenen Gase als solche in den Mineralen eingeschlossen waren. Daß diese Annahme nicht zutrifft, konnten in der Folgezeit Travers (1898); Gautier (1901), (zit. n. Hüttner); Hüttner (1905) experimentell zeigen, indem sie Teile der gleichen Probe einerseits erhitzten, andererseits auflösten oder mechanisch im Vakuum zerdrückten (Chamberlin (1908)). Beim Erhitzen der Proben wurden immer ungleich viel mehr Gase gefunden als bei den anderen Verfahren; ausserdem fanden sich bestimmte Gase nur beim Erhitzen. So fand Travers, (1898) 131, beim Erhitzen der Minerale (u.a. Quarz, Feldspat, Glimmer, Chlorit, Serpentin, Talk) H_2, CO_2, und CO, beim Auflösen in verd. H_2SO_4 dagegen weder H_2 noch CO, sondern nur CO_2. Er zog daraus

den Schluß, daß sowohl H_2 als auch CO nicht als solche in den Proben enthalten, sondern Zersetzungs- oder Reaktionsprodukte bei den angewandten hohen Temperaturen seien.—Übereinstimmend hiermit fand HÜTTNER (1905) bei ähnlichen Versuchen—Erhitzen und Auflösen jeweils der gleichen Proben von Gadolinit, Orthit, Sylvin, Datolith in 20%iger HCl- bei den Auflösungsversuchen weder CH_4 noch CO, beim Erhitzen dagegen immer CO (14–55%). Das Verhältnis erhaltenes Gasvolumen/Mineralvolumen war z.B. für Gadolinit geglüht: = 23, gelöst: = 6,3.—Bei der mechanischen Zerstörung im Vakuum von 15,73 g Gangquarz (Granite Mountain, Iron Co., Utah) fand CHAMBERLIN (1908) keine Spuren von Gas. Das Analysenergebnis derselben Probe beim Erhitzen:

	H_2S	CO_2	CO	CH_4	H_2	N_2	O_2	Gesamt
Vol %	—	13,93	11,26	4,0	64,4	6,41	—	100
Gasvol. / Mineralvol.	—	0,11	0,09	0,3	0,53	0,05	—	0,81

Ein großer Kluftquarz von Poretta, Italien mit großen Flüssigkeitseinschlüssen ($\phi > 1$ mm) ergab beim mechanischen Zerstören im Vakuum 0,08 cm^3 CO_2 oder ein Verhältnis Gasvol./Mineralvol. = 0,03. Bei einer Analyse fand er auch wenig CH_4 und etwas N_2, jedoch war die verfügbare Gasmenge zu gering für eine genaue Bestimmung.—Auch SUESS (1952) fand beim Zerdrücken seiner Proben (Tektite) im Vakuum keine meßbaren Mengen Gas ($<10^{-4}$ cm^3, 0°C, 760 Torr). Beim Erhitzen auf 1200°C fand er 0,11; 0,14; 0,33 cm^3/g (CO_2, CO, H_2, H_2O, kein N_2).—Ebenso konnte SHEPHERD (1925) beim Zerdrücken von blasenreichem, vulkanischem Glas im Vakuum—also ohne Erwärmen—keine Gase nachweisen.

Als Durchschnitt von 21 Analysen verschiedener Minerale durch Erhitzen gibt CHAMBERLIN (1908) folgende Werte:

H_2S	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Ar + He	Gesamt
0,63	59,2	5,98	28,9	1,88	2,51	0,95	100%
	51,5	8,6	31,5	2,85	5,73	—	100%

Letztere Zahlen sind die Durchschnittswerte von sechs Quarzanalysen.—Ähnliche Ergebnisse wurden an den verschiedensten Mineralen, Gesteinen und Meteoriten gefunden (s. CHAMBERLIN (1908), Zusammenstellung von 112 derartigen Gasanalysen).

Diese eben genannten Autoren mußten also aus ihren experimentellen Ergebnissen schließen, daß den Einschlüssen nur ein geringer Teil der beim Erhitzen

erhaltenen Gase entstammen konnte—in Übereinstimmung mit den mikroskopischen Beobachtungen über die nur sehr selten mm—Größe erreichenden Einschlüsse in Kristallen, deren Inhalte als Flüssigkeiten mit oder ohne Gasblase oder auch nur Gas erkannt waren.

Als weitere Herkunftsmöglichkeit der Gase diskutiert Chamberlin (1908), daß Gase in den Mineralen gelöst seien—ähnlich H_2 in Palladium oder O_2 in Silber. Als Hauptquelle der Gase nimmt er jedoch an—wie z.B. schon vor ihm: Dewar and Ansdell (1886); Travers (1898); Gautier (1901), (zit. n. Hüttner); Morse (1905); Hüttner (1905)—daß der größte Teil der gefundenen Gase nicht als solche von vornherein in den Proben vorhanden sei, sondern während des Aufheizens durch chemische Reaktionen im Erhitzungsrohr entstünde. Für die Entstehung der einzelnen Gase werden folgende Reaktionen genannt:

H_2 und CO soll hauptsächlich durch Reaktion von H_2O bzw. CO_2 mit Fe··-Verbindungen (oder auch metall. Fe) entstehen; auch durch Zersetzung organischer Substanz: CO_2, CO, H_2, CH_4. Nach Hüttner verdankt jedoch das CO seine Entstehung der Reaktion: $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$; er leitete einen trockenen CO_2-Strom über Gesteinspulver bei 800°C und erhielt CO (nachdem seiner Meinung nach auch die Reaktion: $H_2O + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons H_2 + FeO$ eingesetzt hatte und den erforderlichen H_2 liefern konnte). N_2 wurde nur in der Größenordnung Prozent gefunden; er tritt lediglich bei den höher erhitzten ($\sim$600°C und darüber) Proben auf. [Wright (1875/76), (zit. n. Chamberlin); Chamberlin (1908) S. 5, 37; Nikogosyan (1943), (Refer. in Chem. Abstr. 1943, 1680_7)].—CH_4 soll durch Zersetzung organischer Substanz oder durch die Reaktion: $3H_2 + CO \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ entstanden sein.—Die Edelgase seien entweder in den Einschlüssen vorhanden oder "exist in a state of occlusion" (Chamberlin (1908) 35.)—O_2 fand sich nur in einer Analyse neben viel N_2 (Verunreinigung durch Luft?).—H_2S sei durch Zersetzung organischer Substanz entstanden.

Diese Deutungen der vorhandenen Analysen erscheinen dem Verfasser in mancher Hinsicht korrekturbedürftig; insbesondere, wenn man die angewandte experimentelle Technik betrachtet. So ist der extrem hohe H_2-Gehalt (in sehr vielen Fällen $>60\%$) nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß diese Analysen von *den* Gasen gemacht wurden, die man aus dem Erhitzungsrohr (Glas oder Porzellan) abpumpen konnte, nachdem dieses drei Stunden und länger auf Temperaturen bis zu 880°C erhitzt war—entweder direkt mit einer *Gasflamme* (Bunsenbrenner oder auch Gebläse) oder in einem Verbrennungsofen.—Die Ergebnisse bei Heizung mit Bädern oder Schmelzen siehe weiter unten Tab. S. 00.—Merkwürdig ist, daß keiner der Autoren auch nur die Möglichkeit einer Diffusion von Gasen durch das erhitzte Rohrmaterial erwähnt, obwohl z.B. Hüttner (1905), S. 9 schreibt: "Falls CO und H_2 nach der Tilden'schen Auffassung als solche in den Gesteinen vorhanden wären, so müßten diese durch Diffusion wohl ebenfalls in unsere Atmosphäre gelangt sein." Die hohen H_2-Gehalte seiner Analysen erklärt er aber n. Gautier mit der Reaktion: H_2O + Fe··-Salze $\rightleftharpoons H_2$.—Auch Travers, (1898) 130, dachte wohl an eine Möglichkeit des Herausdiffundierens der Gase aus dem sie einschließenden Mineral, indem er stark bezweifelte, ob Gase wie H_2, CO, N_2, O_2 für lange Zeiten im Mineral eingeschlossen bleiben könnten.—Gleichfalls erwähnt Chamberlin (1908) S. 59 die Tatsache, daß Quarz

bei hohen Temperaturen gasdurchlässig wird und daß "porcelain occludes hydrogen. . .", erklärt aber S. 60 den H_2-Überschuß bei Erhitzungsanalysen von Quarz und Beryll, der nicht nach $H_2O + Fe \rightleftharpoons H_2$ erklärt werden kann (weil zu wenig Fe da ist!) auch wiederum nicht durch Eindiffundieren des H_2, sondern: ". . . more gas may arise from a state of occlusion than from ordinary chemical action."—S. 61 erklärt er die weite Verbreitung von He und Ar in vielen Quellen durch die Annahme, "that occlusion, or some form of gas diffusion, is prevalent in rocks."—S. 39 spricht er von Diffusion der in Einschlüssen enthaltenen Gase durch den Wirtkristall.

Daß bei den oben erwähnten Analysen wirklich große Mengen bestimmter Gase—vornehmlich H_2 aus den Flammengasen und N_2 aus der Atmosphäre—durch die heißen Wandungen der Erhitzungsgefäße eindiffundiert sind, geht eindeutig aus folgenden Tatsachen hervor:

1. Beim stufenweisen Erhitzen einer Probe Baltimoregneis fand Chamberlin (1908) S. 37 folgende, den einzelnen Temperaturbereichen zugehörige Gase:

	H_2S	CO_2	CO	CH_4	H_2	Total
100°C, boiling water	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
218°C, boiling naphthalene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
360°C, boiling anthracene	trace	0,03	trace	0,00	0,00	0,03
448°C, boiling sulphur	trace	0,01	trace	0,01	0,01	0,03
540°C, metal bath	0,42	0,21	0,02	0,02	0,54	1,28
600°C, dull red heat	0,18	0,17	0,03	0,03	1,02	1,40
800°C, full blast	0,01	1,12	0,16	0,12	4,39	5,30
850°C, forced heat	0,00	0,00	0,01	0,03	0,86	0,94
Total	0,61	1,54	0,22	0,20	6,82	8,98

(Werte in Gasvolumen/Gesteinsvolumen.)

Die Diffusion setzt bereits beim Heizen mit der Metallschmelze ein, nimmt aber noch bedeutend zu, sobald die Behinderung durch die umgebende Badflüssigkeit wegfällt.

2. N_2 wurde nicht mitaufgeführt; sein Verhalten unter ähnlichen Bedingungen ist aus einer Tabelle von Wright (1875/76), (zit. n. Chamberlin) ersichtlich (Steinmeteorit von Iowa County):

	At 100°C	250°C	below red heat	at low red heat	at full red heat
CO_2	95,46	92,32	42,27	35,82	5,56
CO	0,00	1,82	5,11	0,49	0,00
H_2	4,54	5,86	48,06	58,51	87,53
N_2	0,00	0,00	4,56	5,18	6,91
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00%

Gasvol./Meteoritvol. = 2,50.

3. Analyse 101 a (Chamberlin (1908), S. 21)? Beryll aus Pegmatitgang, New England (ohne sichtbare Einschlüsse oder Verunreinigungen) ergab nach 11,5 Stunden Heizzeit: 10% CO_2, 2,2% CO, 5,6% CH_4, 76,9% H_2 (!), 5,3% N_2 (!).

Die H_2-Durchlässigkeit verschiedener Porzellanrohre (glasiert, unglasiert), von Sinterkorund und Quarzglas bestimmten Baukloh und Mitarb. (1934); bei 550°C diffundierte durch Porzellanrohre mit Wandstärken von 0,11–0,16 mm 0,2–1,17 cm^3 H_2 pro Stunde. Glas ist dagegen bei 500°C noch völlig undurchlässig für H_2; erst bei Temperaturen in der Nähe des Erweichungspunktes wird Glas für Gase durchlässig.—Quarzglas besitzt schon bei normalen Ausheiztemperaturen (Jaeckel (1950), S. 200) eine erheblich größere Durchlässigkeit, am meisten für He, dann folgend H_2, N_2, O_2 (=mit wachsendem Molekülduchmesser),—s. auch Eitel u.a. (1932), 202; Barrer (1934), (1951); Jost (1952) 300.—Paneth (1928) ermittelte die He-Durchlässigkeit von Hartglasrohren bei 500°C: bei 1,5 mm Wandstärke und 100 cm^2 Oberfläche diffundieren in einer Stunde 10^{-7} cm^3 He aus der Luft ein.

Dieser eindiffundierte und der ev. ursprünglich vorhandene H_2 kann nun mit dem wohl immer anwesenden CO_2 in dem meist auf Rotglut geheizten Erhitzungsrohr reagieren und zu einer CO-Bildung Anlaß geben:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O,$$

wobei sowohl ein H_2-Überschuß als auch die Adsorbtion des sich bildenden Wassers an den Gefäßwänden das Gleichgewicht zugunsten der CO-Seite verschiebt. Die Gleichgewichtskonst. $K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$ hat für den betrachteten Temperaturbereich folgende Werte:

K_p	T(°K)
$6{,}9 \cdot 10^{-4}$	400
$3{,}72 \cdot 10^{-2}$	600
$2{,}47 \cdot 10^{-1}$	800
$7{,}19 \cdot 10^{-1}$	1000
1,41	1200
2,21	1400

Da CO auch bei den Gasanalysen von Quarzkristallen gefunden wurde, ist es unmöglich, daß das gesamte, auftretende CO seine Entstehung der Reaktion: $CO_2 + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons FeO + CO$ verdankt, wie dies Gautier annahm. (Gleiches gilt auch für H_2 und die entsprechende Reaktion: $H_2O + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons H_2 + FeO$).— Im Gegensatz hierzu spricht für eine CO-Bildungsmöglichkeit nach der Gleichung: $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$ die Tatsache, daß beim stufenweisen Erhitzen einer Gneissprobe (s. Tab. oben S. 121) erst dann CO gefunden wird, wenn bereits CO_2 und auch H_2 vorhanden ist. Außerdem fand Wright (1881) bei seiner Quarzanalyse wohl CO_2, aber kein H_2 (Kurze Erhitzungszeit) und demzufolne auch kein CO, (in Übereinstimmung mit der sehr geringen thermischen Dissoziation von CO_2—wie auch H_2O—in dem in Frage kommenden Temperaturbereich; z.B. ist

$$K_p^{1000°K} = 6{,}3 \cdot 10^{-11} \text{ für die Dissoziation } CO_2 \rightleftharpoons CO + 1/2\ O_2.)$$

Für eine CH_4-Bildung nach $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ oder $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$ spricht wieder die obenange führte Tabelle, S. 121, aus der ersichtlich

ist, daß CH_4 erst gefunden wird, nachdem die nötigen Ausgangsgase da sind. Denn daß CH_4 in allen Proben von vornherein vorhanden wäre, ist nicht sehr wahrscheinlich. *Gegen* eine solche CH_4-Bildung sprechen die Ergebnisse von Shepherd (1938), der kein CH_4 finden konnte bei seinen Analysen der Gase, die Gesteine bei 1200°C im Vakuum abgeben; er steht den früheren Gasanalysen überhaupt sehr skeptisch gegenüber (zumal auch keine Fehlergrenzen angegeben sind.)—Mit Ni als Katalysator erfolgt die CH_4-Bildung schon bei 230–400°C (Sabatier u. Mitarb. (1902)). Bei hoher Temperatur zerfällt Methan jedoch sehr stark—so bildet sich aus $C + H_2$ bei 1100°C nur ca. 1% CH_4. Daß die Reaktion auch ohne spezielle Katalysatoren stattfinden kann, zeigte Gautier (1910), (zit. n. Neumann), indem er ein Gasgemisch von 1 Mol $CO + 3$ Mol H_2 mit einer Geschwindigkeit von 1 l/h durch ein auf 1200°C erhitztes Porzellanrohr leitete und hierbei—0,2%—CH_4 erhielt. Bei dreimal so großer Geschwindigkeit und 1300°C wurde 1,35% gebildet.

Sicher ist andererseits, daß CH_4 in gewissen Proben auch ursprünglich vorhanden gewesen sein kann.

Im allgemeinen werden also wohl ursprünglich in den Proben vorhanden sein: H_2O und CO_2; durch Diffusion kann H_2 (und ev. N_2) hinzukommen. Die so vorhandenen Gase können nun miteinander reagieren und je nach Versuchs-Bedingungen CO oder auch CH_4 bilden.

In welchem Maße hierbei katalytische Effekte der Gefäßwandungen und ev. bestimmter Elemente oder deren Verbindungen, die in der Probe enthalten sind, die Gasreaktionen beeinflussen können, ist völlig unübersehbar. Schon die gänzlich veränderten p-T Bedingungen während des Versuches werden die ursprüngliche Zusammensetzung der Gase in entsprechender Weise verschieben. Besonders bei den Analysen der Gase aus Gesteinen wird also ein Schluß von den analytisch gefundenen Gasen auf die ursprünglich vorhandenen unter diesen Bedingungen unmöglich sein, worauf schon Shepherd (1938), S. 317 mit Nachdruck hinwies.

Um die möglichen Veränderungen der ursprünglichen Gaszusammensetzungen auf ein Minimum zu reduzieren, wurde daher bei den vom Verfasser durchgeführten Analysen wie folgt verfahren:

1. Das Erhitzungsgefäß—aus Quarzglas —in dem die Kristalle dekrepitieren sollten, wurde während des Heizens auch außen ständig evakuiert ($p < 10^{-6}$ Torr), um ein Eindiffundieren von Gasen sicher zu vermeiden.
2. Ein Herausdiffundieren von Analysengasen wird durch möglichst schnelles Entfernen der freigewordenen Gase aus dem Erhitzungsrohr durch fortwährendes Abpumpen mit einer kleinen Hg-Diffusionspumpe in Verbindung mit einer Toepler-Pumpe, sowie durch Ausfrieren verhindert.
3. Möglichst kurze Heizdauer (~3–5 Min.) bis einige Dekrepitationen erfolgt waren. Hierdurch und durch (2) wird die Reaktionsmöglichkeit der Gase untereinander in dem heißen Röhrenraum möglichst verringert.

Nicht zu vermeiden waren jedoch die durch Oberflächeneffekte an den Glaswandungen bedingten Veränderungen in der Gaszusammensetzung (bevorzugte Adsorbtion best. Gase, ev. Austausch mit dort noch adsorbierten Gasen, katalytische Effekte.)

(d) *Beschreibung der Apparatur*

Alles Wesentliche ist der Abb. 5 zu entnehmen. In Teil A der Apparatur werden die Kristalle elektrisch geheizt bis sie dekrepitieren. Die hierbei freiwerdenden Gase werden sofort von der Hg-Diffusionspumpe P_2 abgesaugt, wobei das vorhandene H_2O in der Kühlschlange C bei $-117°C$ ausgefroren wird.

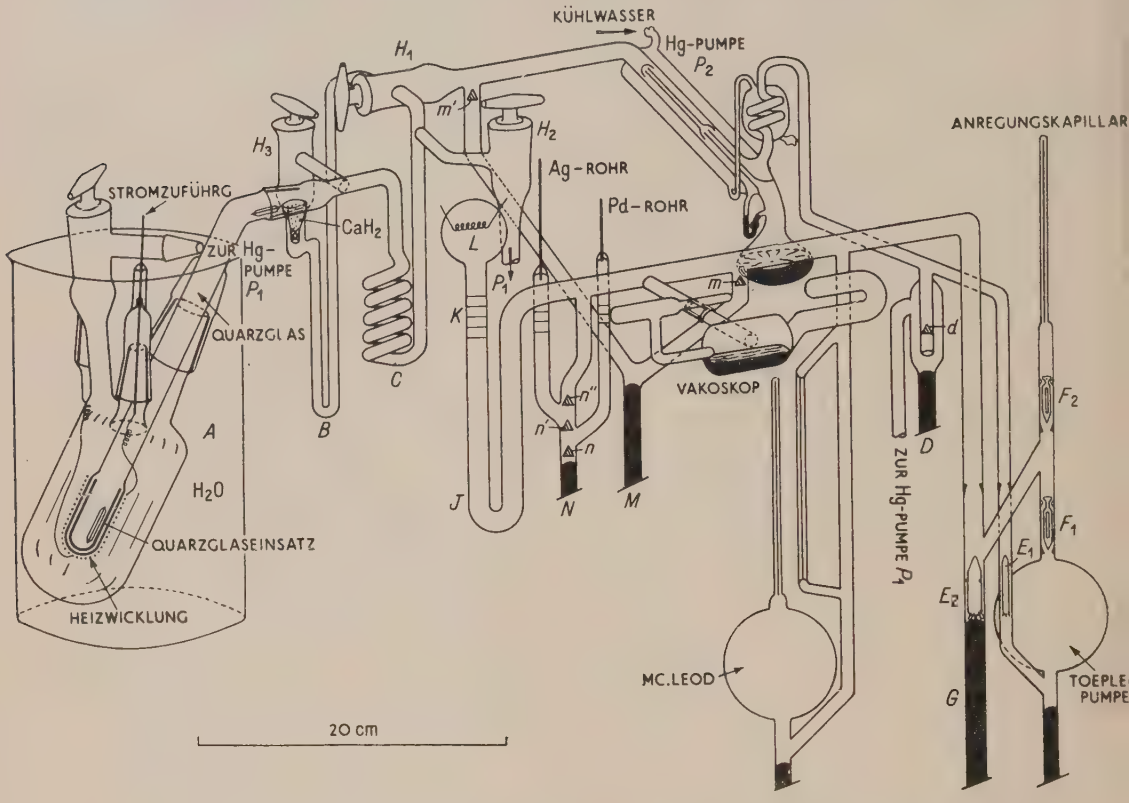

Abb. 5. Apparatur für die manometrische Mikrogasanalyse.

A = Vorrichtung zur Dekrepitation der Kristalle im Hochvakuum.
B = U-Rohr als Kühlfalle.
C = Kühlschlange.
D = Hg-Verschluß zur Hauptpumpe P_1 (= dreistufige Hg-Diffusionspumpe + Ölpumpe als Vorvakuum; beide nicht eingezeichnet.)
E_1, E_2 = Hg-Ventile: einseitig eingeschliffene Glasschwimmer (innen mit Wolfram beschwert).
F_1, F_2 = Hg-Ventile wie unter E, jedoch durch eingeschmolzenen Magneten drehbar zum Einrasten in Aufhängebacken.
G = Hg-Verschluß zum Verschließen des Analysators ($E_2 - L$).
H_1, H_2, H_3 = Hochvakuumhähne.
J = U-Rohr als Kühlfalle.
K = Übergangsgläser (Jenaer Geräteglas 20 → Ar-Glas).
L = AR-Glaskugel mit eingeschmolzener Pt-Spirale zur Verbrennung von CO und H_2.
M = Hg-Verschluß.
N = Hg-Verschluß.
P_2 = Zweistufige Hg-Diffusionspumpe
d, m, m', n, n', n'' = Marken für Hg-Stand.
$E_2 - L$ Analysatorteil

Mit Hilfe der TOEPLER-Pumpe werden dann die erhaltenen kondensierbaren (= CO_2) und die permanenten Gase in den Analysatorteil ($E_2 - L$)—bei geschlossenem Hg-Ventil M—gepumpt und anschließend analysiert. Danach wird der

durch die Reaktion des in C zurückgehaltenen H_2O mit dem CaH_2 (s. Teil B) entstandene H_2 in den Analysatorteil (E_2 — L) gepumpt und sein Druck gemessen.

Allgemein wurde zu der Apparatur Jenaer Geräteglas 20 verwendet, da die Adsorbtionsfähigkeit der Gläser mit ihrer chemischen Angreifbarkeit zunimmt. Die Metalleinschmelzungen (Pt-Ansatz des Ag-und Pd-Rohres, Pt-Spirale) in AR-Glas wurden durch entsprechende Übergangsgläser mit dem Geräteglas 20 verschmolzen. Auch die Stromzuführungsdrähte (Einschmelzdraht) der Heizwicklung für das Quarzrohr sind in AR-Glas eingeschmolzen. Die kleine Hg-Diffusionspumpe P_2 (wie auch die dreistufige Hauptpumpe P_1) ist der besseren thermischen Beanspruchbarkeit aus Duranglas gefertigt. Aus dem gleichen Grund bestand das Erhitzungsrohr, in dem die Kristalle bis zum Dekrepitieren erwärmt wurden, aus Quarzglas;— da ein dekrepitierender Kristall ein Loch in das Quarzglas geschlagen hatte, wurde noch ein Einsatzrohr eingebracht. Die Heizwicklung um diesen unteren Teil des Quarzrohres bestand aus Chromnickeldraht (ϕ = 0,75 mm), der direkt auf das Rohr aufgewickelt wurde, gehalten von einigen Quarzglaspunkten. Nur so konnten im Inneren des Rohres Temperaturen von etwa 600°C erreicht werden, ohne dass bei dem herrschenden Vakuum der Dampfdruck des Heizdrahtes so groß wurde, daß in kurzer Zeit der umhüllende Geräteglaskolben mit einem dichten Metallspiegel bedampft wurde.—Die kleinen Ventilschwimmer (E, F) sind aus AR-Glas angefertigt und an dem sich verjüngenden Ende in den zugehörigen Ventilsitz eingeschliffen. Im Inneren mit Wolframdraht beschwert, ist bei den beiden Schwimmern F_1 und F_2 noch ein kleiner Magnet—8 mm lang, 2 mm ϕ—aus Koerzit 400 (Krupp-Widia-Fabrik, Essen) senkrecht zur Längsachse eingeschmolzen. Durch das hochsteigende Hg können diese Schwimmer bis kurz über die im Steigrohr sich gegenüberliegenden Aufhängebacken gehoben werden. Wird jetzt der Schwimmer um 90° gedreht (durch entsprechende Drehung zweier grösserer Magnete aus dem gleichen Material außen um das Glasrohr), so bleibt beim anschließenden Senken des Hg der Schwimmer in den Aufhängebacken hängen und das Ventil bleibt geöffnet. Wird der Schwimmer nicht um 90° gedreht, so senkt er sich mit dem absinkenden Hg bis er dann bei entsprechend tiefem Hg-Stand in seinen Ventilsitz rutschen kann; hierbei wird noch etwas Hg zurückgehalten (weil ja der Schwimmer zu etwa 1/3 in das Hg eintaucht), welches das Ventil gasdicht verschließt. Sollen nun mit der Toepler-Pumpe Gase in den Analysator gepumpt werden, so heben diese den Schwimmer aus seinem Ventilsitz sobald der Druck dazu ausreicht (d.h. bis das aufsteigende Hg das Volumen in der Toepler-Pumpe genügend verkleinert hat); schließlich hebt das Hg selbst den Schwimmer, so alle Gase in den Analysator drückend.

Die Kapillaren des McLeod mit einem Durchmesser von 0,7 mm (ebenfalls die Anregungskapillare, ϕ = 0,25 mm) sind KPG-Rohre aus Jenaer Geräteglas 20, die innen mit HF angeätzt wurden, um ein Haften des Hg bei so engen Querschnitten möglichst zu vermeiden. (s. G. Haase (1943)). Der McLeod hat bei einem Volumen von 284,5 cm^3 und einer Meßkapillarenlänge von 160 mm einen Meßbereich von 10^{-6} bis 4 . 10^{-2} Torr. Höhere Drucke konnten mit einem Vakoskop (n. Gaede) gemessen werden.

Zur (elektrodenlosen) Anregung der Gase wurde über das obere Ende der Anregungskapillare ein eng anliegendes, einseitig geschlossenes, zylindrisches Cu-Rohr (65 mm lang, Wandstärke 2 mm) gestülpt, dessen unterer Teil einen 20 mm langen Schlitz hatte. Die Innenwandung dieses Stückes war mit Stanniolpapier ausgekleidet, um möglichst alles von den in der Kapillare angeregten Gase emmittierte Licht mit Hilfe einer davor aufgestellten Zylinderlinse auf den Spalt eines Spektrographen zu bündeln. Über das Kupferrohr wurde direk der Hochfrequenztransformator geschoben (= Handstück eines kleinen Hochfrequenz-Heilgerätes "Dynamotherm").

Der Spektrograph (Uviolglasspektrograph nach R. Mannkopff (1931)) war für den Bereich von 3 927–6 191 Å justiert. Die Spektren der Gase wurden mit einem Fe-Bogen Spektrum überlagert.—Da bei der elektrodenlosen Anregung die Art des ausgesandten Spektrums sehr stark vom Gasdruck abhängt, wurde so verfahren, daß der Film dreimal je 8 Min. belichtet wurde:

1. Gasdruck so gering, daß die Anregung gerade anfing;
2. bei einem höheren Druck kurz vor Aufhören des Leuchtens und
3. bei einem mittleren Wert.

Auf diese Weise sollte erreicht werden, daß wenigstens einige der in dem beobachteten Wellenlängenbereich liegenden Linien der betr. Gase auch emmittiert wurden—wenn diese Gase nicht schon vor einer ausreichenden Belichtung des Filmes durch den clean up-Effekt verschwunden waren. (Gasaufzehrung durch erhöhte Adsorbtion infolge der elektrischen Anregung oder Ionisierung der Gasmoleküle bezw. -atome. Die Gasaufzehrung ist nicht notwendig an das Vorhandensein von Metallelektroden geknüpft. Näheres s. Jaeckel (1950) 226 f). So wird die Tatsache verständlich, daß bei einigen der Aufnahmen nur Hg-Linien beobachtet werden konnten.

Zum Fetten des Schliffes wurde Apiëzon Hochvakuumfett *P* (Leybold) benutzt und die Hähne wurden mit Silicone DC Hochvakuumfett (Fa. Wacker, München) geschmiert. Im eigentlichen Analysatorteil ($E_2 - L$) sind nur Hg-Verschlüsse (Stock'sche Hg-Ventile) vorhanden. Das Öffnen und Schließen dieser Hg-Verschlüsse erfolgte durch Evakuieren bzw. Einströmenlassen von Außenluft (durch eine in flüssigen O_2 eingetauchte Kühlschlange, damit keine Feuchtigkeit mit dem Hg in Berührung kommen konnte) in die Hg-Behälter der Stock-Ventile, einstellbar jeweils durch einen Zweiwegehahn. Alle Saugleitungen der einzelnen Stock-Ventile waren miteinander verbunden in einem 2 l Kolben—entsprechend die Druckleitungen; auf diese Weise konnten die Ventile betätigt werden ohne daß die Evakuierungspumpe dauernd in Betrieb sein mußte.

Die Heizung des Ag-Röhrchens (Feinsilberrohr von 2 mm ϕ, 0,2 mm Wandstärke, 100 mm Länge,—Heraeus—) zum Eindiffundierenlassen bestimmter O_2-Mengen aus der Luft erfolgte mittels eines kleinen elektrischen Öfchens (auf ein Quarzglasrohr von 2,5 mm ϕ ist dünner Chromnickeldraht aufgewickelt; das Ganze wird durch eine etwa 8 mm dicke Asbestpapierumhüllung nach außen wärmeisoliert. Bei Heizung auf 750°C diffundierte innerhalb 4 Min. soviel O_2 ein, daß der Druck im Analysatorteil (490 cm^3) auf etwa $6 \cdot 10^{-3}$ Torr stieg).—Das Pd-Röhrchen wird gegebenenfalls mit einer kleinen H_2-Flamme geheizt, um H_2 eindiffundieren zu lassen. (Bei Heizung mit Flammen, die C-haltige Gase enthalten, wird das Pd in ganz kurzer Zeit brüchig!). Ursprünglich war es für die quantitative H_2-Bestimmung gedacht: bei Heizung auf etwa 700°C—mit dem kleinen elektr. Öfchen—diffundiert der vorhandene H_2 durch das heiße Pd in die Außenluft. Da hierbei jedoch immer noch Spuren H_2 zurückbleiben —die dann anschließend bei der Anregung der Gase (infolge des sehr niedrigen Anregungspotentials des H_2) die Emission der Spektren anderer Gase unterdrückt oder gar verhindert hätten, wurde davon abgeschen und der H_2, zusammen mit ev. vorhandenem CO, bei einem geringen O_2-Überschuß katalytisch am Pt-Draht bei 400–500°C in 2 Min. verbrannt (hierbei wird CH_4 nicht merklich mitverbrannt (Ransley (1947)).—Die Temperatur des elektrisch geheizten Pt-Drahtes ($\phi = 0{,}1$ mm) konnte bis zu 600°C herab mit einem Glühfadenpyrometer bestimmt werden; tiefere Temperaturen wurden dann extrapoliert.—Zum Ausfrieren des bei der Verbrennung entstehenden H_2O und CO_2 diente flüssiger O_2 (−183°C) und ein Kühlbad von −117°C: fest/flüssiger Äthylalkohol; dieses wurde durch langsames Eintropfen von flüssigem O_2 (aus einer entsprechenden Dewar-Gefäß-Spritzflasche) in den ebenfalls in einem Dewar-Gefäß befindlichen flüssigen Alkohol bergestellt. Mit Hilfe dieser beiden Temperaturbäder konnten die zu analysierenden Gase in drei Fraktionen getrennt werden: s. Tabelle 3.

Tabelle 3

Gasfraktion	t [°C]	p [Torr]
(1) H_2O	−117°	$<10^{-5}$
(2) Kondensierbare Gase (CO_2, NH_3, SO_2, H_2S)	−117°	$\geqq 0{,}1$
	−183°	$\leqq 10^{-5}$
(3) Permanente Gase (H_2, Edelgase, N_2, O_2, F_2, CO, CH_4, C_2H_4, C_2H_6)	−183°	$\geqq 0{,}1$

Die zweistufige Hg-Diffusionspumpe P_2 wird elektrisch geheizt, wie auch die Hauptpumpe P_1, eine dreistufige Hg-Diffusionspumpe, die in Abb. 10 nicht eingezeichnet wurde. Als Vorvakuum für P_1 diente eine rotierende Oelluftpumpe (Leybold).

(e) *Vorbereitungen der Analysen*

Nachdem der Probekristall mit einem Pinsel in Alkohol und daran anschließend in dest. H_2O (dreimal destilliert in einer Quarzapparatur) peinlich gesäubert war, wurde er in das ebenfalls gut mit aqua dest. ausgespülte Quarzglasrohr kurz hinter dem Schliff eingebracht und der ganze Teil A durch den Schliff mit der Apparatur verbunden—gleichfalls der das Quarzrohr umgebende Glaskolben (Jenaer Geräteglas 20) mit der Hauptpumpe P_1 durch den entsprechenden Schliff. Hierauf wurde die Apparatur solange evakuiert, bis ein stationäres Endvakuum $\leqq 10^{-5}$ Torr (bei Heizung von P_2 und des Erhitzungsrohres auf den Höchstwert) erreicht war —im allgemeinen nach ungefähr acht Stunden Pumpen und Heizen: vier Stunden pumpen, über Nacht stehen lassen, nochmal vier Stunden pumpen. Die Anregungskapillare wurde drei Stunden bei 360°C (während dieser Zeit zweimal 10 Min. 460°C) mittels eines darüber gestülpten elektrischen Ofens ausgeheizt, damit keine in der Kapillare adsorbierten Gase bei der Spektralaufnahme der zu analysierenden Gase zu falschen Schlüssen Anlaß geben konnten. (Leider wird durch dieses—notwendige—Ausheizen der clean up-Effekt noch begünstigt). Da beim Anregen C-haltiger Gase leicht Kohlenstoff in der Kapillare abgeschieden werden kann, wurde anfangs inO_2-Atmosphäre von einigen 1/10 Torr ausgeheizt. Nach dem Ausheizen wurde das Hg-Ventil F_2 geschlossen.—Aus dem gleichen Grunde wurde die Pt-Spirale anfangs in O_2 (gleichzeitig mit dem Ag-Rohr) ausgeheizt; alles hierbei desorbierte oder neu entstehende CO_2 wurde in J bei $-183°$ ausgefroren. Dann wurde der Hg-Verschluß N bis n'' geschlossen und das Ag-Rohr einige Min. weitergeheizt, um soviel O_2 eindiffundieren zu lassen, daß später bei Öffnen des Verschlusses bis n' im Analysator ($E_2 - L$) ein O_2-Partialdruck von einigen 10^{-3} Torr herrschte = geringer Überschuß im Vergleich zu den zu erwartenden permanenten Gasen.

Durch leichtes Klopfen an das Quarzglasrohr mit einem Bleistift rutschte nun der Probekristall in das untere Ende des Heizrohres. Hier wurde er mindestens eine Stunde auf 110°C geheizt, wobei das Vakuum durch ständiges Pumpen $<10^{-6}$ Torr blieb. Wie Blindversuche mit massiven Quarzglasstäbchen zeigten, waren die danach noch oberflächlich adsorbierten Gase vernachlässigbar. Nun wurde U-Rohr J auf -117°C gekühlt und der Pt-Draht zwei Min. auf etwa 900°C geheizt, damit die Oberfläche des Platin von adsorbiertem Hg befreit wurde, welches die katalytische Wirkung bei der späteren H_2-bzw. CO-Verbrennung völlig ausschalten kann; denn die Reaktion erfolgt nur, wenn ein CO-Molekül auf ein an der Pt-Oberfläche adsorbiertes O_2-Molekül trifft (Langmuir (1915)). Darauf wurde Hg-Verschluß D bis zur Marke d und M bis m, m' sowie Hahn H_2 geschlossen (H_1 ist zur Kühlschlange hin geöffnet) und die Kühlschlange C auf -117°C gebracht. Während nun in dem das Quarzrohr umgebenden Glaskolben weiterhin ein Vakuum von 10^{-6} Torr aufrechterhalten wird (P_1 saugt), erfolgt bei laufender P_2 die möglichst schnelle Aufheizung des Kristalls bis zur Dekrepitation (nur kurzzeitige Gelegenheit für doch noch adsorbierte Gase in den Gasraum zu gelangen; geringe Chancen für Diffusion und Reaktion der Gase untereinander). Nach drei bis fünf Min. —oder bei früher erfolgter Dekrepitation früher—wird die Heizung abgestellt. Das gegebenenfalls freigewordene Wasser wird sofort in der Kühlschlange C ausgefroren, während die kondensierbaren und permanenten Gase stetig von P_2 aus der heißen Quarzröhre abgesaugt und dann mit Hilfe der Toepler-Pumpe in den Analysator gepumpt werden. Ist dieses erreicht, so wird Hg-Ventil E_2 geschlossen und die Gasanalyse begonnen. Zuvor wird noch Hahn H_1 geschlossen, darauf H_3 geöffnet, sodaß nach Aufwärmen der Kühlschlange C auf Zimmertemperatur das vorhandene H_2O bereits mit dem CaH_2 reagieren kann.

(f) *Analysengang*

1. Druckmessung der permanenten + kondensierbaren Gase, U-Rohr J: -117°C.
2. Druckmessung der permanenten Gase allein, U-Rohr J: -183°C.

3. Pt-Draht 2 Min. 500°C; Prüfung, ob brennbare Gase + O_2 da sind.
4. Druckmessung; wenn Druckabfall eingetreten ist: Bestimmung des gebildeten CO_2 und H_2O durch Druckmessungen bei J auf −117°C und −183°C (s. unter 7).
5. + O_2 durch Öffnen des Hg-Verschlusses N bis zur Marke n'.
6. U-Rohr J: −183°C, Pt-Draht 2 Min. 500°C: Verbrennung des ev. vorhandenen CO und H_2. Zwei Minuten reichen hierzu aus, da die entstehenden Verbrennungsprodukte jeweils sofort aus dem Gleichgewicht herausgenommen werden durch Ausfrieren in J.
7. Druckmessung; bei Druckabfall Bestimmung des gebildeten H_2O und CO_2 durch Druckmessungen bei −183° und −117°C. Um der möglicherweise auftretenden Bildung von fester Lösung CO_2—H_2O (beim Ausfrieren in J) entgegenzutreten—die zu einem zu geringen CO_2-Gehalt führen müßte—wurde das U-Rohr J nach der Druckmessung bei −183°Cerst auf +20°C erwärmt und dann bei −117° nur das H_2O wieder ausgefroren. Aus der Druckdifferenz bei −183°C vor und nach der Verbrennung ergibt sich das bei der Reaktion entstandene $CO_2 + H_2O$; aus der Druckdifferenz bei −183° und −117°C nach der Verbrennung (unter Abzug des vorher schon vor handen gewesenen CO_2) das neu gebildete CO_2. Der H_2- oder CO-Gehalt berechnet sich dann nach der Reaktionsgleichung $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ bzw. $2CO + O_2 = 2CO_2$ aus der entsprechenden Druckdifferenz · 2/3.
8. Öffnen von F'_2, nachdem inzwischen alle Spuren der transportierten Gase von H_1 bis E_2 abgepumpt waren.
9. Öffnen des Hg-Verschlußes M: die permanenten Gase werden von P_2 aus dem Analysator gesaugt ($CO_2 + H_2O$ sind in J ausgefroren) und mit der Toepler-Pumpe in die Anregungskapillare gedrückt.
10. Anregung der Gase mit dem kleinen Hochfrequenz-Generator und Aufnahme des Spektrums. Treten hierbei C-Banden auf, so wurde hieraus die Anwesenheit von CH_4 gefolgert als häufigstes der hier in Betracht kommenden (= permanenten) C-haltigen Gase. (S. Tab. 3, S. 126).
11. Danach Abpumpen der Gase; Hg-Verschluß M zu; Hahn H_1 auf zum CaH_2-Teil B und Abpumpen des gebildeten H_2 mittels Hg-Pumpe P_2 und Toepler-Pumpe.
12. Druckmessung des H_2 im Analysator; die sehr starke Adsorbtion des H_2O an den Glaswandungen im Anfangsteil der Apparatur (A–B–C) wurde in gesonderten Versuchen ermittelt und dann entsprechend berücksichtigt.

    Arbeitet man mit Gasen ohne große Neigung zu Adsorbtion an den Gefäßwänden, so sind die Ergebnisse auf ±1–2% reproduzierbar bei Größenordnung mm^3 Gasprobe—wie Testanalysen mit O_2, H_2, N_2, CO, CO_2 ergaben.

(g) *Ergebnisse der Gasanalysen*

Die Ergebnisse der Gasanalysen stehen in Übereinstimmung mit dem mikroskopischen Befund über die Einschlußinhalte: Vorherrschaft des Wassers (73

Vol % und mehr) auch bei Vorhandensein von flüssiger CO_2. Wenn unter dem Mikroskop in mehreren Einschlüssen eines Kristalls flüssige CO_2 beobachtet werden konnte, so entspricht dies bei den Gasanalysen einem CO_2-Gehalt von etwa 25%; auch bei nicht sichtbarer flüssiger CO_2 ist der Gehalt an Kohlensäure von der Größenordnung Prozent.

Die erhaltenen Gesamtgasmengen—unter Einbeziehung des H_2O (im Gegensatz zu den meisten der früheren Analysen)—betragen 0,05–0,77 cm^3/g Mineral. Das Verhältnis

$$\frac{\text{Permanente Gase}}{\text{Kondensierbare Gase } (= CO_2)}$$

ist bis auf die letzte Probe (Topas 21) gleich 1:10 oder kleiner.

Nur in zwei der untersuchten Proben deuten C-Banden bei der Spektralaufnahme der permanenten Gase auf die Anwesenheit von CH_4 hin (die anderen hier in Frage kommenden C-haltigen Gase: C_2H_4, C_2H_6 verbrennen merklich leichter als CH_4 und wären also schon bei der CO-und H_2-Verbrennung mitverbrannt.)

Bei einer der Analysen (Quarz 1) konnte He und Ar spektrographisch nachgewiesen werden.

Freier Sauerstoff wurde in keiner der Proben gefunden.

Tabelle 4. Ergebnisse der Gasanalysen

Probe Nr.	Quarz 1	Quarz 12	Beryll 16	Beryll 18	Topas 19	Topas 21
$\frac{cm^3 \text{ Gas}}{g \text{ Mineral}}$	0,6	0,33	0,11	0,77	0,07	0,05
$\frac{cm^3 \text{ Gas } (-H_2O)}{g \text{ Mineral}}$	0,01	0,007	0,03	0,04	0,02	0,003
Permanente Gase† (Vol%)	0,1	0,2	1,3	0,4	2,3	2,4
Kondensierb. Gase† (Vol%)	2,5	2,1	24,3	4,2	24,0	3,3
Perm. + Kond. Gase (Vol%)	2,6	2,3	25,6	4,6	26,3	5,7
H_2O (Vol%)	97,4	97,7	74,4	95,4	73,7	94,3
H_2 (Vol%)	Spuren	0,1	0,3	0,03	Spuren	0,8
CO (Vol%)	—	—	0,6	0,06	1,1	1,2
Spektral-Aufnahme	H_2, He, Ar	H_2	C-Banden	—	H_2	C-Banden
gemessene Brechungszahlen	1,00 1,34	1,00 1,34	1,00 1,16 1,34	—	1,00 1,17 1,33	1,186

†siehe Tab. 3.

(B) *Analysen der in den Einschlußflüssigkeiten gelösten Substanzen*

(a) *Historischer Überblick über die vorhandenen Analysen*

Seit Davy (1822) fanden viele Bearbeiter in den Einschlußflüssigkeiten immer wieder: H_2O, CO_2, CO_3, Cl, SO_4; Na, K, Ca; nur in besonderen Fällen wurde

Tabelle 5

% Gelöstes	Art der Konz.-Best.	gelöste Substanzen	Einschlüsse in	Autor
~reines H_2O	?	geringe Mengen Alkalisulfate	Quarz von Schemnitz, Ungarn	DAVY (1822), 370
0%–25%	Gefrierpunktserniedrigung; Schliessungstemperatur	betr. Mengen KCl, NaCl, Na_2SO_4, $CaSO_4$, manchmal freie Säuren	Quarz, Schemnitz, Ung. verschiedene Gangquarze	SORBY (1858), 471
4,023%	chemische Analyse	66,2% NaCl, 11,4% Na_2SO_4 3,7% K_2SO_4, 9,7% $CaSO_4$ 9,0% $MgCl_2$ H_2S	Gips von Cianciana (Sizilien) 3 cm³ Flüssigkeit!	SJÖGREN (1893)
~7% Alkalisalze	chemische Analyse	83,4% H_2O, 9,5% CO_2 2,0% Na, 1,6% Cl 0,7% K, 0,5% SO_4 0,2% Li(?) 0,3% Ca, 1,8% CO_3 Na : K = 3 : 1	Kluftquarz vom Bächistock, SO-Rand vom Aarmassiv	KOENIGSBERGER und MÜLLER (1906)
18,8% 14,9% 18,2% 18,8%	chemische Analyse	$NaCl$, Na_2SO_4 KCl, K_2SO_4 $CaCl_2$, $CaSO_4$	Feldspat, Quarz } Norwegen Feldspat, Quarz } Schweden } Pegmatite	FABER (1941), 15
12 25% $p_H = 7$	Vergleich der Menge auskristal. Salzes auf der Spaltfläche (PbS) mit derjenigen eines Probetropfens bek. Konzentration.	$NaCl \gg CaCl_2$	Bleiglanz, Zinkblende (zweifellos primäre Einschlüsse)	NEWHOUSE (1932)

1,842 mg/l p_H = 8,1	chemische Analyse	Na 511 mg/l, NH_4 0,13 mg/l K 54,7 mg/l, Cl 869 mg/l Ca 92,0 mg/l, NO_3 4,4 mg/l Mg 14,0 mg/l, NO_2 0,69 mg/l Fe 2,18 mg/l, SO_4 167 mg/l Al 5,4 mg/l, CO_3 47,0 mg/l SiO_3 24,6 mg/l	Nephelinbasalt, Japan	Sugawara (1944) (zit. n. Smith)
4,5%	chemische Analyse	hauptsächl: Na, Ca, Cl; weniger: F, S, Si, Mg und Fe oder Al	Petroleum- und Bitumenführender Fluorit, südliches Illinois	Grogan u.a. (1952)
p_H 11,9% : 7 9,9% : 7,3 5,7% : 7,6	fester Rückstand aus ausgelaugtem Material	Na 25% Cl 58,3% Mg 8,3% HCO_3 8,3%	Fluorit: Kernzone Mittelzone Äussere Zone d.Kristalls	Gushkin (1952) (Refer. in Chem. Abstr. 46 (1952) 10055)
konzentrierte Lösungen	Schliessungstemperatur: 216–515°C Gefrierpunkte −3 bis −19°C	nicht bestimmt	Beryll, South Dakota	Weis (1953)
14–35%	Gefrierpunkte: −5 bis −12°C	nicht bestimmt	Beryll Quarz	Cameron (1953)
60 g/to Cl 20 g/to Cl	chemische Analyse	völlig mit H_2O auswaschbares Cl	Feldspat Quarz	Behne (1953)
meist 0–5% konz. Lsgn.	Messung der Brechungszahlen		Quarz, Beryll, Topas Quarz 14; Beryll 18	Wahler
10–204 g/to Cl	n. Behne (1953)		Quarz, Beryll, Topas	
	spektr. und chem. Analyse	Chloride u. Sulfate von Na, Ca, K s. Tab. 6	Quarz, Beryll, Topas	

daneben—meist in sehr viel geringerer Menge—nachgewiesen: etwas Zn als Sulfat (neben viel NaCl) in Zinkblende von Spanien (Schertel (1878)); Spuren H_2S, SO_2, NH_3, F in einem Pegmatitquarz von Branchville, Connecticut (Wright (1881)); H_2SO_4, HCl in leicht gefärbter Zinkblende (Sandberger (1889), (zit. n. Smith)); $MgCl_2$, H_2S in Gipskristallen von Cianciana bei Girgenti, Sizilien (Sjögren (1893)); Li in Quarz alpiner Mineralklüfte (Koenigsberger und Müller (1906)); $(NH_4)_2S$, H_2S in Zinkblende von Santander, Spanien (Weber (1908), (zit. n. Smith)); Spuren H_2S in Quarz (Groothoff (1916)); Mg, Fe, Al, NH_4, NO_3, NO_2, SiO_3 (?) in Einschlüssen in Nephelinbasalt von Japan (Sugawara und Mitarb. (1944), (zit. n. Smith)); Mg, HCO_3 (?) in Fluorit (Gushkin und Mitarb. (1952), (Refer. in Chem. Abstr. 46 (1952) 10055)); Si, Mg, Fe oder Al, F, S neben den Hauptelementen Na, Ca, Cl in Petroleum und Bitumen führendem Flußspat von Illinois (Grogan and Shrode (1952)).

Die Proben wurden meist gepulvert und dann die durch Auslaugen erhaltene Flüssigkeit chemisch, mikrochemisch oder auch spektroskopisch untersucht; teilweise wurden auch die Kristalle, die beim Eindampfen der Lösung entstanden, mikroskopisch identifiziert (Newhouse (1932) prüfte nach Aufbrechen der Kristalle längs Spaltflächen gleich die auf diesen auskristallisierenden Kristalle). Größeren Einschlüssen konnte die Flüssigkeit nach Anbohren oder Anstechen auch direkt (mit Kapillaren) entnommen werden (Davy (1822), Sjögren (1893)).

Konzentrationsangaben über die in Einschlüssen enthaltenen Flüssigkeiten gehen von nahezu reinem H_2O in Quarzen (Davy (1822), Sorby (1858)) bis zu gesättigten Lösungen, aus denen sich Kristalle ausgeschieden hatten (z.B. fand Sorby (1858) Flüssigkeitseinschlüsse, deren Schließungstemperatur nur mit denen für 25%ige Salzlösungen übereinstimmte; sie ließen sich selbst bei −20°C nicht einfrieren).

Weitere Konzentrationsangaben siehe Tabelle 5.

(b) *Ergebnisse der eigenen Analysen*

Die dekrepitierten Kristalle wurden mit dreifach in einer Quarzapparatur destilliertem Wasser ausgelaugt und die erhaltene Lösung auf etwa 2 cm^3 in einer Quarzschale eingedampft. Die eine Hälfte hiervon diente zu einer Cl′- und SO_4''-Bestimmung; die zweite Hälfte wurde—nach Versetzen mit zwei Tropfen einer 0,01%igen CsCl-Lösung als innerer Standard und Eindampfen auf etwa 1 cm^3—auf eine Kohleelektrode getropft und spektrographisch auf Kationen geprüft (gleicher Spektrograph wie oben).

Der Cl′-Gehalt wurde quantitativ nach Behne (1953) bestimmt; trotzdem stellen die in Tab. 6 angegebenen Werte nur größenordnungsmäßige Orientierungen dar, da die ursprünglich in den Einschlüssen vorhanden gewesene Gesamtflüssigkeitsmenge nicht bestimmt werden konnte; sie wurde nach der Zahl und Größe der vorhandenen Einschlüsse auf Größenordnung mm^3 geschätzt. Auch die Angaben γ Cl′/g Mineral sind insofern unsicher, als nicht immer sämtliche vorhandene Einschlüsse auch dekrepitiert waren.

Die SO_4''-Bestimmung wurde mikrochemisch nach Geilmann (1954) durchgeführt, indem die—nach Zugabe einer Ca-Lösung zum Probetropfen und Eindunsten lassen—randlich auskristallisierenden Gipsnadeln beobachtet wurden;

die Größenordnung des Sulfatgehaltes ergab sich aus Beobachtungen an Vergleichslösungen mit bekannten Konzentrationen.

Die Spektralaufnahmen zeigten die Anwesenheit von Na, K, Ca. Durch Vergleichsaufnahmen mit Lösungen bekannter Konzentration konnten die

Tabelle 6

Kristall	Nr.	$n \triangleq$ %NaCl		Na	K	Ca	Cl′	γ Cl/g Mineral	SO_4''
Quarz	1	1,34	5%	5%	1%	1%	nicht bestimmt		<0,01%
Quarz	2	nichtgemessen		0,1%	—	1%	1%	56,8	0,01%
Quarz	6	1,34	5%	5%	—	5%	2%	11,7	<0,01%
Quarz	12	1,34	5%	5%	1%	5%	2%	11,5	0,1 %
Beryll	16	1,34	5%	3%	—	1%	3%	36,4	<0,01%
Beryll	18	nicht meßb.		10%	8%	1%	10%	204,0	0,01%
Topas	19	1,33	0–1%	0,5%	—	0,5%	5%	80,1	0,1 %
Topas	20	1,33	0–1%	1%	—	0,3%	0,7%	10,1	<0,01%
Topas	21	1,33	0–1%	1%	—	1%	1%	25,8	<0,01%

Größenordnungen visuell abgeschätzt werden. Um hierbei Schwankungen in den Anregungsbedingungen (besonders auch der Aufsaugfähigkeit der Kohleelektroden für die Salzlösungen) auszuschalten, wurde die CsCl-Lösung zu der Salzlösung zugesetzt und dann bei der Abschätzung des Na-, K-, Ca-Gehaltes die relativen Intensitäten der Cs-zu den Na- bzw. Ca- oder K-Linien mitberücksichtigt.

Linien anderer Elemente waren in dem verwendeten Spektralbereich nicht zu beobachten. Die Empfindlichkeit der Linien von Li, Mg, Sr, Ba beträgt etwa 1/100 derjenigen von Na.

Aus Tab. 6 geht die größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den durch Brechungszahlmessung ermittelten Konzentrationsangaben hervor. $Cl' \gg SO_4''$; $Na \gg K$.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor C. W. Correns möchte ich ganz besonders danken für Überlassung der Arbeit sowie sein stets förderndes Interesse. Gleichfalls danke ich Herrn Dr. K. H. Wedepohl für wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen.

Literatur

Barrer, M. (1934) The mechanism of activated diffusion through silica glass. *J. chem. Soc.* S. 378

Barrer, R. M. (1951) *Diffusion in and through Solids.* Cambridge. S. 117: Permeability of glasses to gases

Baukloh, W. und Hoffmann, A. (1934) Über die Durchlässigkeit einiger feuerfester Massen für Wasserstoff. *Ber. d. Deutsch. Keram. Ges. E.V.* **15,** 424–33

Behne, W. (1953) Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **3,** 186–215

Brewster, D. (1826) On the refractive power of the two new fluids in minerals, with additional observation on the nature and properties of these substances. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh* **10,** 407–27

Cameron, E. N., u. Mitarbeiter (1953) Fluid inclusions in beryll and quartz. *Amer. Min.* **38,** 218–262

Chamberlin, R. T. (1908) *The Gases in Rocks.* Carnegie Inst. Publication No. 106

Correns, C. W. (1953) Flüssigkeitseinschlüsse mit Gasblasen als geologische Thermometer. *Geologische Rundschau* **42,** 19–34

D'Ans, J. und Lax, E. (1943) *Taschenbuch für Chemiker und Physiker.* Springer Verlag, Berlin

Davy, H. (1822) On the state of water and aeriform matter in cavities found in certain crystals. *Phil. Trans.*, Teil I, 367–76

Dewar, J. and Ansdell, G. (1886) On the gaseous constituents of meteorites. *Proc. Roy. Soc.* **40,** 549–59

Eitel, W., Pirani, M., und Scheel, K. (1932) *Glastechnische Tabellen.* Springer Verlag, Berlin

Faber, H. (1941) *On the Salt Solutions in Microscopic Cavities in Granites.* Danmarks Geologiske Undersøgelse II. Raekke Nr. 67

Geilmann, W. (1954) *Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe.* Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße

Grogan, R. M. and Shrode, R. S. (1952) Formation temperatures of southern Illinois bedded fluorite as determined from fluid inclusions. *Amer. Min.* **37,** 555–66

Groth, P. (1905) *Physikalische Krystallographie* 4. Aufl., 28 f.

Groothoff, C. T. (1916) De Primaire Tinertsafzettingen van Billiton. Dissertatie, Delft. zitiert n. Smith, (1953) 47

Guérin, H. G. (1952) *Traité de Manipulation et d'Analyse des Gaz.* Masson et Cie, St. Germain, Paris, VI

Haase, G. (1943) Ein McLeod hoher Genauigkeit und Empfindlichkeit. *Z. techn. Phys.* **24,** 27

Hackspill, L., et D'Huart, G. (1924) Nouvelle méthode d'analyse élémentaire basée sur la mesure de volumes gazeux. *Bull. Soc. chim. Paris* **35,** 800–803

Haden, W. L., jr., and Luttrop, E. S. (1941) Microanalysis of gases. *Industr. Engng. Chem., Anal. Ed.* **13,** 571–72

Hüttner, K. (1905) Über die in Mineralen gelösten Gase. *Z. anorgan. Chem.* **43,** 8–13

Ingerson, E. und Richter, D. H. (1954) Diskussion der Arbeit von Skinner (1953). *Econ. Geol.* **49,** 786–89

International Critical Tables III (1928) 79, 87

Jaeckel, R. (1950) *Kleinste Drucke ihre Messung und Erzeugung.* Springer Verl. Bln.-Göttingen-Heidelberg

Jost, W. (1952) *Diffusion in Solids, Liquids, Gases.* New York

Karlik, B. (1939) Der He-Gehalt von Steinsalz und Sylvin. *Mikrochemie* **27,** 216–30

Kirk, P. L. (1950) *Quantitative Ultramicroanalysis.* New York: John Wiley & Sons

Klamann, D. (1953) Die Methoden der quantitativen H_2O-Bestimmung. *Österr. Chem. Ztg.* **54,** 168. siehe auch: F. Hein, G. Bähr, Fresenius-Jander: Handb. der analytischen Chemie III. Quantit. Best.- und Trennungsmethoden Bd. VIIaα (1950) 69 ff.

Koenigsberger, J. und Müller, W. J. (1906) Über die Flüssigkeitseinschlüsse im Quarz alpiner Mineralklüfte. *Zbl. Min. usw.* 72–77

Kohlrausch, F. (1935) *Praktische Physik,* 17. Aufl., 386. Verl. B.G. Teubner, Leipzig u. Bln.

Landolt-Börnstein Physikalisch-chemische Tabellen I, 682; II, 966

Langmuir, I. (1915) Chemical reactions at low pressures. *J. Amer. Chem. Soc.* **37,** 1139–1167. siehe auch: *J. Industr. Engng. chemistry* **7,** (1915) 349–51

Lewis, V. M. (1949) Simplified Blacet-Leighton apparatus for gas microanalysis. *Analyt. Chem.* **21,** 635

Mannkopff, R. (1931) Über eine Bauart von Prismenspektrographen mit langer Brennweite. *Z. Phys.* **72,** 569–77

Morse, H. W. (1905) Studies on fluorite. *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **41,** 587–613

Nash, L. K. (1950) Gasanalysis. *Analyt. Chem.* **22,** 108–121. (1951) *Analyt. Chem.* **23,** 74–81

Neumann, B. und Jakob, K. (1924) Die Gleichgewichtsverhältnisse bei der CH_4-Bildung aus CO und H_2 bzw. CO_2 und H_2. *Z. Elektrochem.* **30,** 557

Newhouse, W. H. (1932) The composition of vein solutions as shown by liquid inclusions in minerals. *Econ. Geol.* **27,** 419

Paneth, F. (1928) Über den Helium Gehalt und das Alter von Meteoriten. *Z. Elektrochem. und angew. phys. Chem.* **34,** 645–52

Paneth, F. und Peters, K. (1928) Heliumuntersuchungen III. *Z. phys. Chem.* **B1,** 258

Ramsey, W. and Travers, M. W. (1897) The gaseous constituents of certain mineral substances and natural waters. *Proc. Roy. Soc.* **60,** 442–48

Ransley, C. E. (1947) A procedure for gas analysis at low pressures. *Analyst* **72,** 504–513

Sabatier, P. et Senderens, J.-B. (1902) Nouvelles synthèses du méthan. *Compt. rend.* **134,** 514

Sabatier, P. et Senderens, J.-B. (1902) Hydrogénation directe des oxydes du carbon au présence de divers métaux divisés. *Compt. rend.* **134,** 689

Schertel, A. (1878) *Berg- und Hüttenmännische Ztg.* **37,** 49

Schröer. E. (1927) Untersuchungen über den kritischen Zustand. *Z. phys. Chem.* **129,** 79–110

Schwarz, H. (1935) *Die Mikrogasanalyse und ihre Anwendung.* Verlag E. Haim & Co. Wien—Leipzig

Shepherd, E. S. (1925) The analysis of gases obtained from volcanoes and from rocks. Carnegie Inst. Publ. No. 564. oder: *J. Geol.* **33** (1925), No. 3 Supplement

Shepherd, E. S. (1938) The gases in rocks and some related problems. Carnegie Inst. Publ. No. 984, oder: *Amer. J. Sci. V, Bd.* **35A,** 311–51

Sjögren, H. (1894) Om vätskeinnes lutmingas i gips från Sicilien. Refer. in *Neues Jahrb. Min. usw.*—I, Referate, 73

Skinner, B. J. (1953) Some considerations regarding liquid inclusions as geologic thermometers. *Econ. Geol.* **48,** 541–50

Smith, F. G. (1953) *Historical Development of Inclusion Thermometry.* University of Toronto Press

Sorby, H. C. (1858) On the microscopical structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. *Quart. J. Geol. Soc. London* **14,** 1. Teil, 453–500

Stegmüller, L. (1952) Bestimmung der optischen Natur durchsichtiger Einschlußkörper, entwickelt am Fluorit. *Heidelberger Beitr. z. Min. u. Petrographie* **3,** 186–92

Suess, H. E. (1952) Gas content and age of tektites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2,** 76–79

Taber, S. (1950) Quartz crystals with clay and fluid inclusions. *J. Geol.* **58,** 37–48

Tammann, G., und Seidel, K. (1932) Zur Kenntnis der CO_2-Ausbrüche in Bergwerken. *Z. anorg. Chem.* **205,** 209–29

Tilden, W. A. (1896) An attempt to determine the condition in which helium and the associated gases exist in minerals. *Proc. Roy. Soc.* **59,** 218–24

Tilden, W. A. (1897) On the gases enclosed in crystalline rocks and minerals. *Proc. Roy. Soc.* **60,** 453–57

Travers, M. W. (1898) The origin of gases evolved on heating mineral substances, meteorites, etc. *Proc. Roy. Soc.* **64,** 130–42

Treadwell, W. D. (1947) *Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse.* 2. Aufl. Verl. F. Deuticke, Wien

Wagner, G. (1942) *Gasanalytisches Praktikum.* Verl. F. Deuticke, Wien

Weiss, P. L. (1953) Fluid inclusions in minerals from zoned pegmatites in the Black Hills, South Dakota. *Amer. Min.* **38,** 671–97

Wright, A. W. (1881) On the gaseous substances contained in the smoky quartz of Branchville, Conn. *Amer. J. Sci.* **21,** 209–16

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1956, Vol. 9, pp. 136 to 153. Pergamon Press Ltd., London

The cycle of carbon and the stable carbon isotopes*

Frans E. Wickman
Naturhistoriska Riksmuseets, Stockholm 50, Sweden

(*Received* 15 *June* 1955)

Abstract—The following estimates are used: carbonate carbon (A) 2420 ± 560 grammes, C^{12}/C^{13} = 88·55 ± 0·05; organic sedimentary carbon (B) between 0·1–0·5 per cent C in shales, C^{12}/C^{13} = 91·00 ± 0·10. The concept "crustal carbon" is defined, and based on the measurements of the isotope ratios of thirty-seven diamonds, nineteen carbonates from Ivigtut, some other carbonates and some graphites: the isotope ratio of crustal carbon is estimated to be 89·11 ± 0·05. Using these isotope ratios, the ratio A/B is found to be 3·45 ± 0·55, and B = 700 ± 200 grammes. All weights are referred to cm^2 earth surface, and the isotope ratios to the Stockholm scale.

Introduction

The carbon cycle has been studied for more than a hundred years, and as a result of this effort it is now possible to estimate the total amounts of carbonate carbon and carbonaceous carbon of organic origin ("organic carbon"), and to present a balance for the carbon cycle. Some of the more recent results are given in Table 1.

A. O. Nier and his co-workers (1939, 1941) found that the relative abundance of the two stable carbon isotopes varied slightly in different natural materials. Independently of each other, the present writer (1941) and Kamen (1946) pointed out that these variations might be used to estimate the amounts of the above-mentioned forms of carbon. At that time the number and selection of measured samples were very small, and the problem will therefore be reinvestigated, especially because the whole approach has been strongly criticized by Craig (1953).

Without missing any relevant details, we may make some simplifications. The hydrosphere contains carbon dioxide and carbonate ions. Their total amounts can be neglected on account of their smallness in comparison with the carbonate carbon of the lithosphere. The amount of carbon dioxide in the atmosphere is also negligible in comparison with the other carbon sources. No difference will be made between organic carbon in living organisms and in fossil remains.

It is important to observe that the two main groups are easily distinguished in Nier's material of carbon isotope measurements. If therefore the total amount of carbonate carbon is A, and organic carbon B, their isotope ratios x and y, and the "original" isotope ratio z, the following equation will hold

$$xA/(A + B) + yB/(A + B) = z \tag{1}$$

or

$$A/B = (y - z)/(z - x) \tag{2}$$

In (2) there are five variables; If four of them are known, the fifth can be calculated. Therefore the present possibilities of determining each of these five quantities will be discussed separately.

* Paper No. 9 in a series devoted to the application of isotope ratios to geological problems.

The Total Amount of Carbonate Rocks and Their Isotopic Constitution

The total amount of sedimentary carbonate rocks has been much discussed, and the reader is referred to another paper in this Journal for a recent discussion (Wickman, 1954). In that paper one point is especially emphasized, viz., that a distinction has to be made between the amounts of sediments obtained from calculations using chemical data and the real amounts which are equal to the sum of the "chemical sediments," and the sediments consisting of undisintegrated, crushed igneous rock material. However, by good fortune, the carbonates are real chemical sediments, and therefore the amount obtained by a chemical calculation should give a good approximation to the real value. Some of the results which have been obtained by different investigators are presented in Table 1 together with references. In this paper the value 2420 $\pm$ 560 grammes carbon on each square centimetre of earth-surface will be used as the total amount of sedimentary carbonate carbon.

Table 1. *The total amounts of carbonate and organic carbon in grammes per cm² earth surface calculated from non-isotopic data*

	Carbonate carbon A	*Organic carbon B*	*A/B*
V. M. Goldschmidt (1933)	1800	180–850	10–2·1
V. M. Goldschmidt (1934)	1800	180–255	10–7·1
K. Kalle (1943)	3975	1445	2·75
H. Borchert (1951)	2350	633	3·70
F. E. Wickman (1954)	2450 $\pm$ 560	—	—

The relative abundance of the stable carbon isotopes in sedimentary carbonates is based on the measurements of Landergren (1954) and Craig (1953). Basing his results on ninety-eight samples, Landergren concluded that the typical marine limestone will have the isotope ratio 88·55 (Stockholm scale). This might be compared with Craig's results, which were based on twenty-one samples of marine limestones with ages varying from Cambrian to Pleistocene. He obtained the average $\delta = -0{\cdot}2$, which is equivalent to 88·61 on the Stockholm scale.* He points out that the range of the δ-values is very small, only 5·7 per thousand, or practically identical with the results of Landergren.

The marine limestones represent the bulk of sedimentary carbonates, and they are thus representative of the isotopic constitution of carbonate rocks. The isotope ratio is chosen as 88·55 $\pm$ 0·05 (cf. also p. 153).

The Isotope Ratios of Organic Sedimentary Carbon

The living organisms constitute such a small fraction of the total amount of organic carbon that they may be neglected in the present considerations, especially

* The Stockholm standard is $\delta = -10{\cdot}33$ on the Chicago scale, according to a new calibration kindly performed by Dr. H. Craig. According to him all values in Craig's 1953 paper representing samples combusted in oxygen should have $+0{\cdot}5‰$ added to them (correction for 0–17 variations). This has been done in the present paper. Note: the Stockholm standard is *no* absolute standard, only a relative one.

because the isotopic constitution to a large extent is similar to that of coal, bitumen, and oil.

Coal has been studied recently by the present writer (1953) and by Craig (1953). The results are summarized in Table 2. Craig's weighted average is $\delta = -23{\cdot}7$, or in the Stockholm scale 90·74. The general average of the results of the present writer and of Craig will be regarded as the typical coal value. It is found to be 90·78.

Table 2. The isotopic constitution of organic carbon

No.	*Sample*	*Locality*	*Reference*	*Number of samples*	$^{12}C/^{13}C$ *average*	$^{12}C/^{13}C$ *min.*	$^{12}C/^{13}C$ *max.*
1	Pliocene coal	Sumatra	W	9	91·01	90·87	91·10
2	Wealden coal	Germany	W	28	90·77	90·53	90·98
3	Carboniferous coal	Germany	W	21	90·64	90·51	90·89
4	Coal	—	C	15	90·74	90·50	91·02
5	Cambro-Silurian alum shales	Sweden	L	46	91·11	90·84	91·37
6	Ordovician Dictyonema shale	Sweden	L	30	91·08	90·94	91·30
7	Bituminous shales	—	C	12	91·09	90·16	91·35
8	Crude oil	Arabia	—	1	90·93	—	—
9	Crude oil	Irak	—	1	90·76	—	—
10	Crude oil	Iran	—	1	90·89	—	—
11	Crude oil	Kuwait	—	1	90·89	—	—
12	Crude oil	Columbia	—	1	91·10	—	—
13	Crude oil, "Quiri-Quiri"	Venezuela	—	1	90·78	—	—
14	Crude oil, "Lagunilla"	Venezuela	—	1	90·93	—	—
15	Crude oil, "Tucopita"	Trinidad	—	1	90·94	—	—
16	Crude oil, "Panuco"	Mexico	—	1	90·90	—	—
17	Crude oil, "Santa Maria"	California	—	1	90·60	—	—
18	Crude oil, Nos. 8–17	—	—	10	90·87	90·60	91·10
19	Oil	—	C	3	91·01	90·62	91·22

C.: Craig (1953), L.: Landergren (1954), W.: Wickman (1953).

Landergren (1954) has studied the detailed distribution of the carbon isotopes in the Cambro-Silurian alum shales of Sweden and Norway (cf. Table 2). Craig measured twelve samples of bituminous shales with ages varying from Cambrian to Eocene (cf. Table 2). The results show a remarkable similarity: 91·11, 91·08, and 91·09. The value 91·10 will be used as the typical isotope ratio of bituminous shales.

Some crude oils have been measured for this investigation (Nos. 8–17 in Table 2), and they give results comparable with those of Craig (three measurements). The results indicate that the oils give slightly lower ratios than the bituminous shales. The isotope ratio 90·90 will be used as the typical value.

So far the pre-Cambrian graphite schists have been ignored in this discussion. It is well known that the isotope ratios of graphites vary over the whole observed range (Wickman and von Ubisch, 1951; Craig, 1953), and the reason for this is that they might have been formed in various ways and from carbon originating from quite different sources. Rankama (1948b, 1950) and Wickman and von Ubisch (1951) have emphasized that it is sometimes possible to use the isotope

ratio as an indicator of the origin of graphites. This has been strongly criticized by Craig (1953). His most important argument is that these writers have tacitly assumed that it is not possible to derive light graphite from heavy carbonate, nor heavy graphite from light organic carbon.

This is an important point, but not for the present problem, because we are concerned only with the isotope ratios of organic carbon in sediments, and only with those aspects of the problem which are quantitatively significant. The major difficulty here is to define the word "sediment" for the present problem. For reasons which will be obvious from the discussion in the following paragraphs on crustal carbon, I have chosen to use the word "sediment" exclusively for those sedimentary rocks which have not been exposed to any "mobilization" (for the special use of this term the reader is referred to p. 150). Ordinary thermal metamorphism will not change a sediment according to this definition, and it is therefore important to know if the isotope ratio is susceptible to this kind of metamorphism. For coal this was studied by the present writer (Wickman, 1953), and he could trace no such influence. Landergren (1955) has studied the alum-shale bitumen from the same viewpoint, and neither in this case could any influence on the isotope ratio be observed. It seems therefore safe to assume that thermal metamorphism will generally have a negligible effect on the carbon isotope ratio of sediments containing organic carbon, and that this will be true without regard to the age of the sediment.

There seems to be no serious reason for believing that life did not exist at least twice as far back as the beginning of the Cambrian period, i.e., at least 1000–1100 million years. Back to the Cambrian the bulk of organic carbon preserved is in the form of bituminous shales, and it seems that there are good reasons to assume the same for the earlier part of the period too, especially because no terrestrial carbon sources are known from these early times. Furthermore, we have no reason for believing that these pre-Cambrian bituminous shales were formed with an isotope ratio different from that of Cambrian or younger shales, because no age effect has been observed. From what was said above, we might conclude that the isotope ratios of these pre-Cambrian shales have not been changed, if they were transformed into graphite schists by thermal metamorphism.

In general, it must be true that the total amount of preserved sediments (in the sense used here) from a given period of time decreases with increasing age. If this is remembered, it is a likely assumption that the bulk of organic sedimentary carbon is included in the sediments of the last 1000 million years. The conclusion is that the isotope ratio of Phanerozoic sedimentary carbon can be used for the bulk of sedimentary carbon.

In order to select the typical value, it should be remembered that coal, oil, and bituminous carbon were characterized by the value 90·78, 90·90, and 91·10. The last value is the most important, and it will be assumed therefore that the typical organic carbon ratio is $91{\cdot}00 \pm 0{\cdot}10$.

The Total Amount of Organic Sedimentary Carbon

Before actually trying to estimate the total amount of organic sedimentary carbon, we shall discuss the question from a more general viewpoint. In principle, two ways

are open to determine such a value, viz., the direct estimation of the carbon content of sediments, and the indirect estimation from data connected with the organic content of the sediments by some known relationship.

The indirect method is exclusively used to calculate the amount of carbonate carbon (cf. e.g., Wickman, 1954). In this case the carbon amount is calculated from the abundances of aluminium, sodium, potassium, calcium, and magnesium in granites, basalts, shales, sedimentary carbonate rocks, and sea-water. Unfortunately, it is not possible to use this method in the present case, because organic carbon is not combined with any other element in constant proportions (like carbon in calcite or magnesite).

It has been proposed to use oxygen, because this gas is formed by photosynthesis (cf. Goldschmidt, 1933). However, in recent years it has been shown (cf. Kuiper, 1950) that the photochemical reactions of the upper atmosphere are quantitatively a more important source of oxygen than photosynthesis, and the indicated method is therefore of no help.

The direct method consists of two steps. The first is to estimate the average abundance of organic carbon in all the typical sediments; the second is to estimate the total amounts of these sediments.

In order to estimate the organic carbon content of different sediments, a worldwide survey is necessary. This is not easily done, especially because very little is known about pre-Cambrian organic carbon. Therefore it cannot be expected, that these estimates at best will give any more than the right order of magnitude.

In the paper on the calculation of carbonate carbon already cited, it is pointed out that there is an important difference between the amounts of sediments actually present and those calculated with the help of a geochemical balance (an exception to this statement are the chemical sediments). The actual sediments consist partly of incompletely weathered material, and therefore their amount will be larger than the results of a geochemical calculation which assumes complete weathering. This discrepancy must be especially large for shale, the most important constituent of actual sediments. The actual sediment abundances might be considerably larger than those calculated from a geochemical balance.

From what has been said, it is evident that the direct method of estimation consists of multiplying two numbers whose orders of magnitude only are known. Therefore it cannot be expected that the result can do more than indicate the right magnitude. Should a good value be found by this method, it is only an indication that the errors have compensated each other, or an appreciation of the skill of the calculator.

Goldschmidt (1933, p. 141) discussed the content of organic carbon in shales, and concluded that the value must be somewhere between 0·1 and 0·5 per cent. Borchert (1951) arrived at the same conclusion, and used the value 0·3 per cent for his calculation of the carbon cycle. The results of some investigators are summarized in Table 1, column B.

The Concept "Crustal Carbon"

It is not easy to give a good definition of the concept "igneous carbon," and during the last decade it has been discussed in a number of papers (Wickman, 1941; Kamen,

1946; HUTCHINSON, 1949; RANKAMA, 1948a; CRAIG, 1953). In order to avoid some of the difficulties met with, the following procedure will be adopted here.

The earth as a whole contains an immense but finite number of C-12 and C-13 atoms, and the ratio of their numbers will be called the "terrestrial carbon isotope-ratio." As very little is known about the deeper parts of the earth, it is impossible to determine this ratio from present terrestrial data.

In the upper lithosphere, cyclic processes are going on, giving rise to a large circulation of material between the earth's surface and the depths of the earth. The total amount of carbon atoms taking part in these cycles forms the crustal carbon, and their isotope ratio will be called the crustal carbon isotope ratio. Will it be possible to determine this ratio from terrestrial data? (Originally I used the term "igneous carbon" but this is changed here to "crustal carbon" following a suggestion made by Dr. CRAIG.)

If we observe a large volume rising to the surface from the depths, its isotope ratio will approximate to that of crustal carbon, and the approximation will be better the larger the volume and the more complete the homogeneity. This is a consequence of the definition used (cf. p. 154 for time factor). Arriving at the surface, the material contained in the volume under observation begins to be subjected to separation processes which produce mainly marine limestones and organic carbon compounds. After some time—geologically speaking—some of these sediments will be buried by other sediments and sink down into the depths again, where endogenic homogenization processes start their work and the cycle will be completed. If we observe the isotope ratios of carbon in the sinking sediments, they will be found to vary with the composition of the samples, i.e., with the proportions of carbonate and organic carbon. As the size of a sample is increased, the isotope ratio approximation will approach nearer and nearer to the crustal carbon isotope ratio, because the probability of the sample containing the two types of carbon sediments in the same proportions as derived from the rising rock material increases with the sample size.

Which products will form within the crust? The following are of special interest: diamond, graphite, some carbonate minerals, and volcanic gases. They will now be discussed from the veiwpoints presented in this paragraph, and some results from the measurements of their isotope ratios reported.

THE ISOTOPE RATIOS OF DIAMONDS

Two points are of special interest when the isotopic constitution of diamond is studied. Does it vary within the same deposit and does it vary regionally? In order to obtain an answer to these questions, the material presented in Table 3 was measured.

Samples 1–4 are specimens from the collection at the Riksmuseet, and 5–9 were obtained through the courtesy of Svenska Diamantbergborrnings AB, Stockholm, and D. Drukker & Zn, Amsterdam.

Thanks to Dr L. CAHEN of the Musée Royal du Congo Belge it was possible to obtain as a gift from the Société International Forestière et Minière du Congo a remarkable collection of diamonds from the Belgian Congo.

Dr. CAHEN has informed me that the Disile pipe has been located, but that the Tshaba pipe is only presumed. Kalende, Mulundu, Lupemba, and M'Bao are

placer deposits. The oldest deposit of this latter type is in a Cretaceous conglomerate. The real age of these diamonds is unknown.

The diamonds were burnt quantitatively with oxygen in an electric furnace

Table 3. Isotope ratios of diamonds

No.	*Locality*	12C/13C	*Ash content per cent*
1	Bobrowka, Ural Mts., U.S.S.R.	89·05	0
2	Borneo	89·06	0
3	Hall Co., Georgia, U.S.A.	89·09	5
4	Bagagem, Minas Geraës, Brazil (Coll. Hj. Sj. 927)	89·24	0·1
5	Tarkwa or Dunkwa, Gold Coast Colony, gem quality	89·18	0
6	Tarkwa or Dunkwa, Gold Coast Colony, industr. diam.	88·98	0
7	Tarkwa or Dunkwa, Gold Coast Colony, boart	89·06	0·2
8	Tarkwa or Dunkwa, Gold Coast Colony, boart	88·93	0·3
9	Tarkwa or Dunkwa, Gold Coast Colony, boart	88·99	<0·5*
10	Pipe Disele, Belgian Congo, gem quality	89·07	0·1
11	Pipe Disele, Belgian Congo, gem quality	89·18	0
12	Pipe Disele, Belgian Congo, industrial stone	89·09	0·2
13	Pipe Disele, Belgian Congo, industrial stone	89·25	0·1
14	Pipe Disele, Belgian Congo, industrial stone	89·25	0
15	Pipe Disele, Belgian Congo, industrial stone	89·24	0·2
16	Pipe Tshaba, Belgian Congo, gem quality	89·00	0·1
17	Pipe Tshaba, Belgian Congo, gem quality	89·19	0
18	Pipe Tshaba, Belgian Congo, industrial stone	88·91	0
19	Pipe Tshaba, Belgian Congo, industrial stone	89·15	0·1
20	Pipe Tshaba, Belgian Congo, industrial stone	89·33	0·1
21	Pipe Tshaba, Belgian Congo, industrial stone	89·26	0·1
22	Kalende, Belgian Congo, gem quality	89·05	0
23	Kalende, Belgian Congo, gem quality	89·09	0
24	Kalende, Belgian Congo, industrial stone	89·06	0·3
25	Kalende, Belgian Congo, industrial stone	89·20	0·4
26	Lupemba Fl., Belgian Congo, gem quality	89·15	0·5
27	Lupemba Fl., Belgian Congo, gem quality	89·11	0·1
28	Lupemba Fl., Belgian Congo, industrial quality	89·06	0·2
29	Lupemba Fl., Belgian Congo, industrial quality	89·07	0
30	Alulundu Cr. T, Belgian Congo, gem quality	89·19	0·1
31	Alulundu Cr. T, Belgian Congo, gem quality	88·86	0
32	Alulundu Cr. T, Belgian Congo, industrial stone	89·44	0·2
33	Alulundu Cr. T, Belgian Congo, industrial stone	89·26	0·2
34	M'Bao, Belgian Congo, gem quality	89·37	0·1
35	M'Bao, Belgian Congo, gem quality	89·00	0
36	M'Bao, Belgian Congo, industrial stone	89·07	0·2
37	M'Bao, Belgian Congo, industrial stone	(89·83)	0·5

* Some CuO included.

and converted to barium carbonate by Mr. A. Parwel. The technique is essentially identical with that described in a special paper (S. Landergren, 1954), but some modifications had to be made in order to handle diamonds. The result obtained from diamond No. 37 is unreliable, because it was found to contain slight traces

of some organic carbon compound on its rough surface, and for that reason it has been excluded from the discussion.

It has been pointed out by CRAIG (1953) that diamonds from Kimberley show a variation in their relative abundance, and the same is true for the present material. However, it is also interesting to note that the observed variations are small, and that no principal difference exists—at least in this material—between the various deposits, even if they are geographically as separated as Brazil and Borneo, or the Ural Mountains and Belgian Congo. If CRAIG's six measurements are recalculated to our scale (Table 4), it is found that they fall into the lower range of variation. The average of the diamonds of Table 3, except No. 37, is 89·12. The average of CRAIG's measurements is 88·84, and if they are included in the present material the average will be 89·08.

Table 4. *Diamonds according to* H. CRAIG (1953, *p.* 85)

No. (CRAIG)		δ ‰	12C/13C (*Stockholm*)
276	Kimberley, South Africa	−1·9	88·75
277	Kimberley, South Africa	−2·0	88·76
278	Kimberley, South Africa	−2·2	88·78
279	Kimberley, South Africa	−3·0	88·85
280	Kimberley, South Africa	−3·9	88·93
281	Kimberley, South Africa	−4·2	88·96

We shall now briefly discuss the isotope ratios of diamonds with reference to their genesis. Nothing is known with certainty about their formation in the earth's crust. Thermodynamic calculations show that diamond is stable only under high pressure. However, even without knowing anything definite about its genesis, it is nevertheless possible to discuss the expected isotope ratios in a general way.

If diamonds are formed in the deep parts of the crust, the temperature of formation must have been high, and the expected isotope fractionation small or negligible. The isotopic composition in this case must be expected in most cases to approximate the crustal carbon isotope ratio, because the carbon used at the formation must either be primary crustal carbon, or very thoroughly mixed carbon from the surface. If diamonds are formed in the upper parts of the crust, the formation temperature is normally lower and the fractionation factor might be important (assuming that only some fraction of the carbon present will be transformed into diamonds; a quantitative reaction will give no fractionation). According to CRAIG (1953, p. 59), the following scale gives the order of C-13 concentration.

CO_3^{2-}

CO_2

C (diamond)

CH_4

CO

In this list each compound concentrates C-13 over any compound listed below it when an exchange reaction is furnished by a suitable chemical reaction. Unfortunately, it has been impossible to calculate the position of graphite in this scale, on account of theoretical difficulties.

If the diamonds are formed in the upper parts of the crust, the carbon derives most probably from marine limestones, i.e., from CO_2, or from methane or carbon monoxide formed from organic carbon. It is evident from the list given above that, if organic carbon is the source, the heavy isotope will be enriched; and if carbonate carbon is the source, the opposite will be true. The process is thus in both cases working in the direction of crustal carbon values.

The magnitude of this effect depends on the temperature and the carbon compounds present. However, if it is assumed that isotopic equilibrium has been reached, it is found that the observed diamond values correspond to a temperature of a few hundred degrees Celsius, if the diamonds were formed from methane or carbon monoxide derived from organic sedimentary carbon (cf. Craig, table p. 58). On the other hand, if the diamonds derived from carbon dioxide with marine limestone origin, the formation temperature could have been something like room temperature, or a high temperature impossible to estimate, since the fractionation tables do not give values over 600°K.

According to Rossini and his associates (1945), the formation of diamond is favoured by low temperature and high pressure. At room temperature, a pressure of about 15,000 atmospheres has been calculated as necessary to make diamond the stable phase. Bridgman (1947) has reported, however, that some work in his laboratory indicates that diamonds might be stable at higher temperatures for a given pressure.*

If it is assumed that the diamonds were formed within a temperature range where isotope fractionation is important, it must be expected that uncontaminated carbon sources like those discussed above must be rare. The isotopic composition of the carbon from which diamonds formed must have varied from 91 to 88, depending on the proportions in which the carbonate and carbonaceous gases contributed. The observed small range of variation in the isotope ratios of diamonds must then indicate, if the temperature of formation is low, a most remarkable correspondence between the actual isotopic composition of the diamond-forming carbon compounds and the formation temperatures. That such an extraordinary coincidence of factors is common in nature seems to be quite unlikely.

If the diamonds were produced at a temperature where no significant isotope fractionation occurs, it is also remarkable, however, that the isotopic composition of the carbon should be so uniform. These circumstances should most likely be interpreted to mean that diamonds are formed deep in the earth's crust where the temperature is high and homogenization processes work intensely (and/or real crustal carbon occurs). The consequence of this assumption is that the isotope ratios of diamonds should approximate the crustal carbon isotope ratio.

It must be stated that this interpretation carries, of course, no proof of its correctness, but to the present writer it seems to be a reasonable working hypothesis.

* In *Time Magazine*, 21 Feb., 1955, it is reported that F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. Wentorf, of General Electric Company, have synthesized diamonds at temperature of over 5000°F (about 3000°C) and at a high pressure. This seems to verify Bridgman's ideas.

Here a remark on synthetic diamonds might be introduced. So far no one seems (cf. footnote p. 147) to have succeeded in preparing synthetic diamonds, but one case exists which has not been definitely eliminated, viz., the diamonds prepared by HANNAY in 1880. These diamonds were checked by X-ray methods by BANNISTER and LONSDALE (1943), and they found that at least one of them belonged to the very rare type II ("transparent diamond"). The Hannay diamonds were prepared from a mixture of 90 per cent of light paraffins and 10 per cent of carefully rectified bone-oil. This means that the isotope ratio of the carbon source must have been around 90·9. The formation of diamonds took place at "dull red-heat," which might be interpreted as equivalent to 450°C. Using CRAIG's tables with a slight extrapolation, this gives for the produced diamonds an isotope ratio of about 90·7, assuming a fractionation factor similar to that of methane. In order to produce a diamond with a ratio around the upper limit of observed values (89·4), the fractionation factor must be definitely larger. Thus it seems not impossible to use the isotope ratio as a measure of the genuineness of the Hannay diamonds.

The Isotope Ratios of Some Carbonate Minerals and Rocks

We shall now turn to the carbonates. In one of the first sections of this paper the marine limestones were studied, and in this paragraph such carbonate occurrences will be studied as have the appearance of being "primary," or as seem to be the result of processes discussed in the previous paragraph on crustal carbon. Only a few examples will be discussed.

The first is an interesting series of nineteen samples from the Ivigtut cryolite deposit. The samples were generously presented by the late R. BØGVAD of Copenhagen. As is well known, this unique deposit is a pegmatite, and it should be ideal for the present purpose, because it has never been suggested that organic processes or limestone replacement have been involved in its formation. The samples were measured and prepared according to the technique already described in an earlier paper (WICKMAN, BLIX, and VON UBISCH, 1951).

Dr. BØGVAD made an attempt to correlate the results of the isotopic measurements with the geology of the deposit, but he reported a short time before his sudden death that no relationship could be found. In most of the drillings the isotope ratios decrease with depth, but in drilling K the opposite is true (Table 5). The curious CO_2-filled cavities in fluorite (cf. BØGVAD, 1945) were formed very late in the formation of the pegmatite. Without a very detailed knowledge of this deposit, it is impossible to give a critical discussion of the factors which have contributed to the observed thorough mixing of the isotope ratios. The observed range of variation is not very large, and the average of all measurements except No. 56 is 89·12. If this sample is included, it is 89·14.

The second example of carbonates will be the alkaline rocks which have been studied in a previous paper (H. VON ECKERMANN, H. VON UBISCH, and F. E. WICKMAN, 1952). These carbonates are suitable in this connection, because they are the result of intense endogenic processes. For details the reader is referred to the paper mentioned.

From each occurrence there are only a small number of samples, and the rock types in the material from each occurrence do not occur with the same frequency.

Table 5. Carbonates from Ivigtut, Greenland

No.		*Level in metre*	12C/13C
38	Siderite, Drilling No. 1	6·56–6·64	89·31
39	Siderite, Drilling No. 1	75·75–75·81	89·27
40	Siderite, Drilling No. 1	208·42–208·47	89·06
41	Siderite, Drilling No. 1	502·53–502·62	89·15
42	Siderite, Drilling No. J1	120·95	89·15
43	Siderite, Drilling No. J3	45·57	89·12
44	Siderite, Drilling No. J3	142·95–143·04	89·06
45	Siderite, Drilling No. J4	16·22–16·25	89·24
46	Siderite, Drilling No. J5	2·23–2·29	88·86
47	Siderite, Drilling No. J5	111·47–111·53	88·82
48	Siderite, Drilling No. K	5·54	89·05
49	Siderite, Drilling No. K	99·74–99·81	89·31
50	Balls of siderite, in tunnel	—75	88·95
51	Siderite, The Cryolite Quarry	about 0	89·30
52	Calcite from vein, Drilling No. D	71·57	89·25
53	Siderite + a small amount calcite, Drilling No. D	148·61	89·25
54	Vein in gneiss with carbonate, Drilling No. D	179·86	89·01
55	Calcite, Drilling No. H	66·35–66·42	89·07
56	Fluorite with CO_2-filled cavities	—	89·50

Table 6. Carbonate from some alkaline intrusions and sagvandite

	Name of rock, locality	*Average* 12C/13C	*Range of observed variation*	*Number of measurements*
1	Soevite, Alnön, Sweden	89·10	88·9–89·3	2
2	Alvikite, Alnön, Sweden	89·15	88·9–89·4	6
3	Beforsite, Alnön, Sweden	88·60	88·5–88·7	4
4	Average of 1–3, Alnön, Sweden	88·95	88·5–89·4	12
5	Soevite, Fen, Norway	89·02	88·91–89·12	2
6	Rauhaugite, Fen, Norway	89·00	88·82–89·21	4
7	Average of 5–6, Fen, Norway	89·01	88·82–89·12	6
8	Soevite, Stjernöy, Norway	89·17	89·12–89·21	2
9	Albite-soevite, Seiland, Norway	89·27	—	1
10	Sagvandite, Balsfjord, Troms, Norway	89·11	—	1

Therefore I have calculated an average for each area in the following way. For the Alnö region one average was calculated for the soevites, one for the alvikites, and one for the berforsites, and the general average of these three averages was calculated. For the Fen area the same procedure was used with two groups: rauhaugites and soevites. The "rödberg" was excluded on account of its being too rare. For the Stjernøy region a simple average was calculated. These results are tabulated in Table 6, where a sagvandite from Northern Norway is included. This interesting rock type has been studied by T. BARTH (1926, 1929), who also generously presented a sample for this study.

The general average from all these localities is 89·10. From Table 6 it is seen that sagvandite has no influence on the general average.

The Isotope Ratios of Some Graphites

The carbon in graphite might derive from very different sources, and the local geology rarely gives a definite indication of its origin. It is therefore a most difficult problem to select suitable graphites for the present purpose.

Returning to the views presented in the paragraph on organic sedimentary carbon and in the paragraph on the concept of crustal carbon, it is clear that the proper occurrences are those where metasomatism and metamorphism have been very strong, and where "mobilization" of any original graphite and limestone is most likely to have occurred. Deposits which have undergone only thermal metamorphism in the original sense of the word (i.e., no transport of material) will on the other hand be unsuitable. If graphite with an undisputably deep-seated origin could be found, this graphite would also be in line with the views expressed about crustal carbon.

In order to specify the definition of the word "mobilization," as used here, it is best to discuss briefly the metamorphism of carbonaceous carbon and graphite. As has already been stated in this paper (p. 142), thermal metamorphism seems to have no detectable influence on the isotopic ratios of carbonaceous carbon. It is also known that the change from carbonaceous carbon to graphite is continuous. Hence it is very unlikely that the isotope ratio of graphite will be changed significantly by thermal metamorphism.

On the other hand, if the physical and chemical conditions are such that the carbonaceous carbon or graphite present in a rock will form compounds like CH_4, CO, or other gaseous compounds, the mobility of the carbon is increased enormously. These gases might also mix with gases from other sources, and in this case exchange will be normal. If by some unspecified process, graphite is formed from these gases, the word mobilization will be used here to describe the whole situation. The isotope ratio of the graphite formed will evidently be dependent on a large number of factors.

It is not necessary here to go into any details, only the general idea is of importance, viz., that there must be a strongly mobilized area (indicating a fairly high temperature) with both graphite and limestone in not too small amounts, in order to get graphites approximating the crustal carbon ratio. The number of localities which are likely to be of the type described is probably not very large. In my own material I have only two (Table 7).

The Alibert mine in Siberia is very famous for its exceptionally beautiful graphite. The graphite occurs in a nepheline syenite together with large fragments of limestone. The surrounding rocks consist of biotite gneiss, graphite schists, and carbonaceous limestones (L. Jaczewski, 1899). Regardless of the origin of the carbon, it seems to me that the conditions under which the graphite was formed must have been similar to those described above, and a sample from this deposit has therefore been measured.

The Ceylon graphite deposits are very extensive, and graphite and limestone are closely associated in them. The genesis of these deposits has been much discussed on account of the very strong metamorphism. This is no drawback in

the present situation; on the contrary it is what we are looking for. I have only one measurement, and Craig has one only as well from Ceylon. The results are very similar, but the difference might be real, because in all extensive deposits it must be expected that the isotope values will show a distribution around a mean value depending on local factors, and it is therefore unlikely that two measurements will be exactly equal. Unfortunately, I am not in possession of suitable material for an investigation of the distribution.

Table 7. The carbon isotopic ratios of some graphites

No.	*Locality*	12C/13C	δ ‰
1	Nepheline syenite, Alibert Mine, Siberia	89·24	—
2	Ceylon graphite	89·15	—
3	Ceylon graphite (Craig, 1952)	89·26	−7·6
4	Pegmatite, Montana (Craig, 1952)	89·24	−7·3
5	Gneiss vein, Montana (Craig, 1952)	89·10	−5·8
6	Marble, Montana (Craig, 1952)	88·78	−2·2

In Craig's material of measured graphites there is probably one occurrence which from his description seems to be useful in this discussion. The samples are from the Crystal Graphite Mine in Beverhead County, Montana, and the age is pre-Cambrian. One specimen is from a quartz-feldspar pegmatite in a gneiss, and the other is a coarsely crystalline vein graphite from an epithermal vein. He has also measured two other pegmatite graphites from other areas, but their geological position is not so accurately given in his paper, and therefore they cannot be used here (the values are 89·67 and 89·41); furthermore, a marble graphite from the Crystal Graphite Mine (88·78), which is not included because there is only a small quantity of it, and it is probably strongly contaminated with limestone carbon.

Using the three localities and taking the general average of the observed average, we get 89·16.

Carbon Compounds in Volcanic Gases and Extrusive Rocks

The fourth source of information about crustal carbon is the carbon regularly found in volcanic gases and in lavas. In my opinion this source is the most unreliable one, and hence it has not been used in this investigation. My reasons for this opinion are the following.

It is true that volcanoes bring up material to the earth's surface from parts of the crust which are not accessible for direct observation. It has also often been assumed that the material comes from parts of the earth's crust which are very deeply situated under the present surface, but in most cases this assumption is difficult to prove at active volcanoes. On the contrary, the more a volcano has been studied the more convincing have the indications been found that the material brought to the surface in the form of lava and gases is contaminated in various ways. In Rittmann's (1936) studies of Vesuvius, for instance, it was found that the development of this volcano is dependent on the reaction between its magma

and a large layer of Triassic dolomitic limestone occurring at a depth of about 3 km under the present land surface. It cannot be expected that the gaseous carbon compounds coming out of this volcano will give a normal crustal ratio.

In principle a similar situation must be true for all volcanoes having cones. The composition of their gases will depend on a number of factors, e.g., the presence of limestones (reefs!), soil, or coal in the cone or in the local rocks, and the temperature gradient. These factors are very local, and the composition of the gas will vary with time and the development of the volcano.

To use a lava or an extrusive rock is no better, because besides the contaminations already mentioned it might at its formation have covered soil or even forests, and may also be continuously contaminated by ground-water.

From these few indications it should be clear that the isotope ratios of this carbon must show a large range of variation. Almost any value in the observed range might be realized. The suspicion that the composition will vary with time makes it especially difficult to select a suitable volcano, because we do not know *a priori* to what degree a gas is contaminated.

One way to get a suitable sample would possibly be to measure a mean sample, because it might be expected that limestones and organic sediments contribute in about the right proportions if all volcanic areas are covered. In practice, however, it will be very difficult to prepare such a mean sample, because special notice must be taken of the relative importance of the gas-producing areas. Furthermore, these areas include also places where active volcanism has been extinct for a long time. To a certain extent this mean sample might have been realized in nature in the form of the atmosphere (cf. p. 154).

What has been said is confirmed by Craig's (1953) measurements of the isotopic composition of carbon dioxide and methane from the hot springs and geysers of Yellowstone Park. The ranges of variations found are large: methane, from $\delta = -9{\cdot}9$ to $\delta = -27{\cdot}9$ (in the Stockholm scale 89·47–91·13); and carbon dioxide from $\delta = -1{\cdot}1$ to $\delta = -6{\cdot}4$ (88·68–89·15). Craig points out that the gases seem to have derived from the sediments underlying the rhyolite plateau, and that the isotopic composition will depend on the varying proportions of carbon derived from limestones and sedimentary organic matter.

In the same paper he presents also some measurements of carbon from some extrusive rocks. In this case the results lie in the range of terrestrial organic carbon and may, as he points out, represent contamination of the lavas by organic material derived from coal or soil, or deposition of humic material by ground-water. In general the carbon content is very low, or about 0·01 per cent.

The Crustal Carbon Isotope Ratio

The calculated average for diamonds is 89·12, or 89·08 if Craig's values are included. The average for the carbonates studied is 89·10, and the average of the selected graphites 89·16. The averages come well within the limits of error, and it seems to the present author a plausible hypothesis to assume that this is not fortuitous or due to only an unjustified biased selection of values, but that in fact it is because the values approximate to the crustal carbon isotope ratio as defined in an earlier section. We shall assume therefore that the general average of these three averages,

89·11, is typical for igneous carbon. The limits of error are difficult to estimate, but we shall use $\pm 0{\cdot}05$, which includes all three observed averages. The values of volcanic gases have not been used for reasons already discussed.

THE STABLE ISOTOPES AND THE CYCLE OF CARBON

In the introduction to this paper the following equation was derived

$$A/B = (y - z)/(z - x)$$

where A is the total amount of carbonate carbon, and B organic carbon, x and y their isotope ratios, and z the crustal carbon isotope ratio.

In the previous sections a crustal carbon isotope ratio was defined and an approximate value of it estimated. We are therefore in the position to calculate the ratio A/B. Using the values obtained in the previous paragraphs for x, y, and z, we get

$$A/B = 3{\cdot}45 \pm 0{\cdot}55. \tag{3}$$

The limits of error have been calculated in accordance with the standard formula for several independent variables, and assuming a Gaussian distribution of the errors of the independent variables. It might be said that the values and the limits of error given for the isotope ratios of carbonate carbon and organic carbon are rather arbitrary. However, if a change is to be made, I think it will most likely be such that the isotope ratio of carbonate carbon will be increased, say to 88·65, and that of organic sedimentary carbon will be decreased, e.g., to 90·90. The effect is not large on the values calculated.

In the last column of Table 1 the results of some other investigators are summarized for comparison. No limits of error are given in these cases for reasons obvious from the paragraph on the total amount of organic carbon.

The equation discussed above is derived under the tacit assumption that carbon on the earth's surface is distributed between carbonates and organic sediments. The estimate of carbonate carbon A is, however, independent of this assumption. Does this mean that we cannot use the calculated value of A to calculate B from equation (3)? This question is not very serious, in my opinion, because we have good reasons to believe that life existed on earth far back in pre-Cambrian times. The cycle of carbon is very intense, and the amount of limestone which is preserved from times before life started must be very small and negligible in comparison with that which has been formed and preserved since then. Consequently it must be expected that the value B is approximately correctly calculated from the values of x, y, z, and A. Using the values of previous paragraphs, we obtain

$$B = 700 \pm 200 \text{ g/cm}_e^2.$$

The limit of error is estimated in the same way as previously. From the value obtained for B it is possible to calculate the content of organic carbon in the "ideal geochemical shale." The total amount of this is (WICKMAN, 1954) 172 ± 28 kg/cm$_e^2$, and the content is thus $0{\cdot}41 \pm 0{\cdot}13$ per cent C, which is quite a reasonable value (cf. the estimates of GOLDSCHMIDT and BORCHERT which lie between 0·1 and 0·5 per cent C, viz., 0·3 per cent C).

Hitherto we have assumed tacitly that the crustal carbon isotope ratio is constant in time. This assumption is by no means self-evident, however, and it will therefore be briefly discussed. According to some modern theories, the circulation of matter within the earth will include more and more material, i.e., more carbon is also brought into circulation as time goes on. Without taking any definite stand on the correctness of these theories, it is clear that the temperature must be high and consequently the fractionation processes are not very efficient. Any primary isotopic inhomogeneities will also have plenty of time to be smoothed out before the material reaches the earth's surface. It is unlikely therefore that the time factor, if significant, changes rapidly with time, and an indication of the correctness of this assumption is the failure of all investigators of stable carbon isotopes to trace age effects.

Craig (1953) has strongly criticized the early papers of the present writer (1941) and Kamen (1946). I myself used the isotopic composition of diamond, explicitly expressed on account of the lack of suitable data; Kamen for the same reason chose the mean of Ceylon graphite, a meteorite and a diamond. All values were taken from the only available measurements of Nier and Gulbransen (1939). According to Craig, it is clear from the geological viewpoint that there is no justification for the use of either of these values. According to him the correct procedure is to reverse the process and to use the values A, B, x, and y to calculate z, because "these amounts of carbon (i.e., A and B) have been calculated in various ways from both geochemical data and stratigraphic measurements, and it is clear that we can place more reliance on them than on any arbitrarily chosen mean" (Craig, p. 87). Using Kuenen's and Clarke's estimates, he obtains for z a value lying somewhere between 89·2 ($\delta = -7{\cdot}0$) and 90·0 ($\delta = -15{\cdot}6$), perhaps around 89·65 ($\delta = -12$). Furthermore, he thinks that the carbon in the lavas which he has analysed (cf. this paper, p. 152) may ultimately prove to be of igneous origin.

To the present writer it seems evident that the difficulties which meet an estimation of B are so large that not too much confidence can be placed in the results. The preferred estimate of z is inconsistent with the results of the present paper, and it seems difficult to obtain a consistent picture of the carbon cycle using this value. The ratio A/B, for example, is found to be 1·3, using the present isotope values; and even with generous changes in them, it is difficult to obtain values beyond 1·7–1·8.

This difference depends partly on our different approach to the problem, but to the present writer at least the present approach seems more promising from the geological viewpoint, even if it is quite clear that it is very easy to criticize almost every step in it.

An essential point is the special definition of the concept of crustal carbon. It seems not impossible that this type of definition might be used with profit also for other chemical elements which show variations in the relative abundances of their isotopes.

The Atmosphere and the Carbon Cycle

In a previous paragraph it was mentioned that atmospheric carbon dioxide might represent approximately a mean sample of all the volcanic gases coming out of

the earth's crust. This is of course a very crude approximation, because among other factors the carbon present in the hydrosphere cannot be forgotten.

How close the approximation is, it is very difficult to guess, but it is interesting to note that the isotope ratio of air seems to be approximately 89·2, which is remarkably close to the igneous carbon value 89·1. The influence of the contribution of light carbon through the expanding use of fuels during the last decades is also difficult to estimate.

Far back in the history of the earth the atmosphere must have been reducing (cf. KUIPER, 1950). It is therefore not impossible that the primordial atmosphere contained gases like methane (ERIKSSON, 1954). However, this stage must have been so far back in the history of the earth, at least to judge from our present knowledge, that it will have no influence on the considerations given in this paper.

Acknowledgements—This work has been supported by a grant from *Statens naturvetenskapliga forskningsråd*. Thanks to the courtesy of Prof. E. HAMMARSTEN, Mr. R. RYHAGE at Karolinska Institutet has performed the mass spectrometric measurements.

REFERENCES

BANNISTER, F. A., and LONSDALE, K. (1943) *Min. Mag.* **26,** 315–324
BARTH, T. F. W. (1926) *Norsk Geol. Tidskr.* **9,** 271–303
BARTH, T. F. W. (1929) *Tscherm. Min. Petrogr. Mitt.* **40,** 221–234
BØGVAD, R. (1945) *Medd. Dansk Geol. Foren. København* **10,** 651
BORCHERT, H. (1951) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2,** 62–72
BRIDGMAN, P. W. (1947) *J. Chem. Phys.* **15,** 92
CRAIG, H. (1953) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **3,** 53–92
ECKERMAN, H. VON, UBISCH, H. VON, and WICKMAN, F. E. (1952) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2,** 207–210
ERIKSSON, E. (1954) *Teknisk Tidskr.* **84,** 421–426
GOLDSCHMIDT, V. M. (1933) *Fortschr. d. Min. Krist. u. Petrogr.* **17,** 112–156
GOLDSCHMIDT, V. M. (1934) *Geol. Fören. Stockholm Förh.* **56,** 385–427
HUTCHINSON, G. E. (1949) *Amer. J. Sci.* **247,** 27–32
JACZEWSKI, L. (1899) Explorations géol. et minières le long du chemin de fer de Sibérie **IX,** 19–56 (abstracted in *N. Jahrb. f. Min.* 1901, II, 74)
KALLE, K. (1943) *Der Stoffhaushalt des Meeres.* Leipzig
KAMEN, MARTIN D. (1946) *Amer. Mus. Nat. History Bull.* **87,** 101–138
KUIPER (1952) *The Atmospheres of the Earth and Planets.* Revised ed. Chicago
LANDERGREN, S. (1954) *Deep-sea Res.* **1,** 98–120
LANDERGREN, S. (1955) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **7,** 240
MURPHEY, B. F., and NIER, A. O. (1941) *Phys. Rev.* **59,** 771
NIER, A. O., and GULBRANSEN, E. A. (1939) *Amer. Chem. Soc. J.* **61,** 697–698
RANKAMA, K. (1948a) *J. Geol.* **56,** 199–209
RANKAMA, K. (1948b) *Bull. Geol. Soc. Amer.* **59,** 389–416
RANKAMA, K. (1950) *J. Geol.* **58,** 75–79
RITTMANN (1936) *Vulkane und ihre Tätigkeit,* Stuttgart
WAGMAN, D. D., KILPATRICK, J. E., TAYLOR, W. J., PITZER, K. S., and ROSSINI, F. D. (1945) *J. Research Nat. Bur. Standards* **34,** 143
WICKMAN, F. E. (1941) *Geol. Fören. Stockholm Förh.* **63,** 419–421
WICKMAN, F. E., BLIX, R., and VON UBISCH, H. (1951) *J. Geol.* **59,** 142–150
WICKMAN, F. E., and VON UBISCH, H. (1951) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **1,** 119–122
WICKMAN, F. E. (1953) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **3,** 244–252
WICKMAN, F. E. (1954) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **5,** 97–110

Note added in proof—

Dr. CRAIG generously sent me some unpublished diamond values measured by him.

	‰	C^{12}/C^{13}
Brazil, 1	—1·9	88·75
Brazil, 2	—3·1	88·86
Brazil, 3	—6·3	89·15
French Equatorial Africa	—5·6	89·08
Gold Coast	—4·3	88·97
Paviche, Venezuela	—3·2	88·87
Arkansas	—4·2	88·96
New England Distr., N.S.W., Australia	+2·7(!)	88·35

These values are within the range observed for other diamonds, except for the Australian, which is much heavier. From the viewpoint adopted here this diamond most likely represents a case where diamonds have formed from carbon with an unusual composition.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1956, Vol. 9, pp. 154 to 160. Pergamon Press Ltd., London

The determination of palladium and gold in igneous rocks by radioactivation analysis

E. A. Vincent* and A. A. Smales†

(*Received* 15 *November* 1955)

Abstract—The radioactivation methods proposed by Goldberg and Brown (1949, 1950) for determining Pd and Au in iron meteorites, have been combined, somewhat modified, and successfully applied to the determination of very small amounts of these elements in igneous rocks. The method appears much superior to the older analytical techniques based upon fire assay and should enable the geochemistry of these elements to be more effectively studied.

Introduction and Previous Research

The purpose of this note is to report the successful adaptation to igneous rocks of a radioactivation method for determining trace quantities of palladium and gold which was first used by Goldberg and Brown (1949, 1950) in investigating the distribution of these elements in iron meteorites. Some preliminary results will also be given and compared with those obtained by other procedures. This work was begun at the instigation of Professor L. R. Wager as part of a study of the composition of certain sulphide-bearing rocks of the Skaergaard intrusion.

Practically all the methods hitherto described for the determination of gold and platinum metals in rocks and meteorites have involved some kind of preliminary chemical concentration of the elements, usually a fire assay using lead or silver as collector, but sometimes a wet-chemical procedure.

In the micro-assay method of Lunde and Johnson (1928) the lead of the assay button was oxidized away (cupellation), the precious metal bead remaining was "parted", and the final platinum or gold bead measured microscopically. Goldschmidt and Peters (1932) used a small-scale assay with lead as collector, and analysed the resulting button spectrographically, using the cathode-layer technique.

It was claimed for the micro-assay technique and its later variants, employing sample weights of the order of 1 g, that the use of large quantities of reagents was avoided, so that blanks were kept to negligible levels. At the same time, the possibility of serious losses of trace amounts of precious metals during the fire assay seems largely to have been overlooked, or at best seriously underestimated, as was clearly shown by Hagen (1954). This author made a survey of the Pt, Pd, and Au contents of a large number of igneous rocks—many from the Bushveld complex of South Africa—using fire-assay methods on quite a large scale (20–45 g sample weights) followed by cupellation and spectrographic analysis, and found that losses of precious metals to his slags and cupels were generally very high, so that his final results were low by factors of up to 2 or 3.

Since most of the available data on the Pd and Au contents of rocks have been obtained by some kind of fire assay, some doubt must always remain as to their

* Department of Geology and Mineralogy, University of Oxford.
† Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Didcot, Berks.

accuracy, and the adoption of a radioactivation method, eliminating all possibility both of losses of Pd and Au from the samples and of reagent contamination, seemed desirable.

The general principles of the technique of radioactivation analysis, first proposed by G. von Hevesy nearly twenty years ago, and some of its potential applications, have been reviewed by Smales (1953, 1954). Since the development of the neutron pile the method has made rapid progress, but up to the present has been relatively little applied to trace-element determination in geological materials, although in addition to Goldberg and Brown's work on iron meteorites, a number of such determinations have been made at Harwell (Smales and Pate, 1952; Smales, 1952, 1955; Smales and Salmon, 1955; Smales and Wiseman, 1955; Jenkins, 1955; Hummel and Smales, 1955).

The general method, which is applicable to a wide range of elements and is frequently very sensitive, depends upon the ability of nuclei to capture one or more neutrons when subjected to neutron bombardment, so forming unstable nuclides which can then be separated chemically, and identified and quantitatively determined by their characteristic radioactivity—in most common instances the emission of charged β-particles.

Weighed samples of the rock powders to be analysed are irradiated in the neutron pile at the same time and under identical conditions as "standards" containing accurately known small amounts of the element it is desired to determine (the "analysis element"). This treatment produces the same proportion of artificially radioactive atoms among the atoms of the analysis element in both sample and standard, so that if the irradiated rock sample contained no active elements other than the one to be determined, a direct comparison of the measured radioactivities of sample and standard would be sufficient for its quantitative estimation. In fact, however, an irradiated rock sample contains so many radioactive elements that a chemical analysis designed to isolate the required activated trace element is usually necessary. This isolation of microgram quantities or less of an active isotope is facilitated by adding to the irradiated rock sample on solution a convenient known quantity (often between 10 and 100 mg) of the analysis element, in the ordinary inactive state, to act as a "carrier." The active atoms of the analysis element contributed by the rock interchange freely with the inactive atoms from the carrier, having identical chemical but different nuclear properties. A chemical analysis is then performed upon the solution with the object of recovering the added carrier element together with the gravimetrically negligible atoms of its active isotope. This recovery—generally in the form of some compound of the analysis element which has a fixed composition and which can easily be quantitatively estimated—need not be complete, since the ratio of carrier element recovered to that originally added gives the "chemical yield" of the separation, which is also the proportion of the total active atoms of the analysis element recovered from the rock sample. Instead, the analytical chemistry is directed towards the achievement of *radiochemical purity* in the recovered element, which must not be contaminated by traces of other active elements from the rock sample.

In trace analysis the total radioactivity in the recovered analysis element will generally be very much less than in the simultaneously irradiated standard, so that

it is usually necessary to take a small aliquot of a solution of the standard and add to it a known amount of carrier, which is again recovered chemically. The element is recovered in the same chemical form as that from the rock sample, but since the only radioactivity present is due to the aliquot of the irradiated standard, the parts of the chemical procedure designed to achieve radiochemical purity may be omitted. The chemical yield is determined as before.

The analyst now has two portions of the analysis element in identical form, one carrying radioactivity from the rock sample, one from the standard, so that a direct comparison of their counting rates, corrected for chemical yields, gives the ratio between the amount of the element in the rock and in the aliquot of the standard, from which by simple proportion the amount of the analysis element originally present in the rock sample is obtained. Radiochemical purity in the element recovered from the rock sample is checked by determining characteristic properties such as half-life and beta and gamma energy.

Analytical Procedure

The concentrations of Pd and Au in common igneous rocks are generally from ten to a few hundred times less than in the iron meteorites analysed radiometrically by Goldberg and Brown; moreover, the bulk composition of common igneous rocks is a great deal more complex than iron meteorites, particularly from the point of view of induced radioactivity on irradiation. It was therefore found necessary to modify somewhat the analytical procedures of Goldberg and Brown in order to achieve radiochemical purity in the precipitates finally counted.

The favourable half-lives of the isotopes concerned—^{108}Pd 13·3 h; ^{198}Au 2·7 d—make it convenient to determine the two elements simultaneously in a single irradiated sample; the procedure adopted for this is given below.

Irradiation

100–200 mg of very finely ground rock powder is weighed into polythene tubing and sealed. Standards consisting of 10 mg Pd foil and 5 mg Au foil (0·002-in. thickness) are similarly weighed and sealed in polythene. Samples and standards are simultaneously irradiated for about twelve hours in a high flux in the neutron pile.

Treatment of Samples

Mix the irradiated rock powder with about 0·5 g sodium peroxide in a silica crucible, and heat at 480–500°C in the muffle for ten min (Rafter, 1950).

Transfer the cooled sintered cake to a small beaker, moisten with water, and add 10-mg Pd foil and 30-mg Au foil. (These carrier foils are conveniently weighed out in advance and kept ready in small screw-topped vials). Add aqua regia to the crucible and loosen any adhering material by scraping with a glass rod. Digest on the hot-plate for a few minutes and transfer the acid to the beaker containing the sintered cake and carriers. Repeat the acid digestion in the crucible and transfer the contents to the beaker, finally rinsing in with a little water. The solution should be quite clear, except for a few flecks of silica. Evaporate the contents of the covered beaker to dryness on the hot-plate; cool, add fresh aqua regia, and repeat the evaporation. Take up the residue in 1-ml HCl and 20-ml water, and transfer to a centrifuge tube.

Centrifuge off the silica and transfer the supernatant liquid to a fresh tube. Wash the silica twice with hot, dilute HCl, adding the washings to the main solution. Reject the silica to active waste.

To the main solution add 1ml each of holdback-carrier solutions of $NaNO_3$, KCl, $CuCl_2$ (10 mg each cation), and 1 ml of a composite holdback carrier for Co, Zn, and Mn (5 mg each element as nitrate), followed by sufficient magnesium powder to precipitate the Pd and Au metals and leave a slight excess. Warm the tube to expel hydrogen, cool, and centrifuge. Decant the supernatant liquid (containing the bulk of the radioactivity from the rock sample) to active waste, and wash

the precipitated metals twice with hot water. From this stage onwards, activity is reduced to tracer levels.

Dissolve the precipitated metals in a few drops of aqua regia and evaporate nearly to dryness. Dissolve the residue by warming with 15 ml of 10 per cent HCl, and transfer the solution to a separating funnel. Extract with 30 ml of ethyl acetate, allow the layers to separate, and run the lower aqueous layer, containing the Pd, into a centrifuge tube. Reserve the ethyl acetate layer, containing the Au, in the separating funnel. The much slower decay of the Au activity makes it convenient to continue with the determination of Au after Pd is completed.

Palladium. Add holdback carriers for Na, K, Cu, Co, Zn, and Mn to the slightly acid aqueous solution containing the Pd; heat nearly to boiling, and precipitate the Pd by the addition of 5 ml of a 1 per cent solution of dimethylglyoxime in methanol. Allow to stand a few minutes, centrifuge, and wash the palladium glyoxime twice with water. (The addition of a little alcohol to the liquid before centrifuging greatly reduces the loss of precipitate on decantation.)

Warm the palladium glyoxime with *c.* 2 ml of aqua regia, finally boiling to dissolve the precipitate and destroy organic matter.

Cool, add 5 ml water, followed by 1 ml $FeCl_3$ solution (10 mg Fe), 1 ml $MnCl_2$ solution (5-mg Mn), and 2 ml bromine water. Warm, add excess ammonia, boil and filter through a fast paper into a fresh centrifuge tube. Wash the precipitate two or three times with water.

Make the filtrate just acid with HCl, add holdback carriers, heat nearly to boiling, and reprecipitate the Pd with dimethylglyoxime. Wash the precipitate twice, redissolve in aqua regia, add 5 ml water and 1 ml $FeCl_3$ solution, and repeat the ferric hydroxide scavenge.

To the ammoniacal filtrate add 1 ml $AgNO_3$ solution (10-mg Ag) followed by 1-ml (slight excess) KI solution. Boil to coagulate the silver iodide, and filter into a fresh tube.

Make the filtrate just acid with HCl, add holdback carriers and 5 ml dimethylglyoxime solution. Warm to precipitate the Pd.

Centrifuge, wash twice with water, dissolve in aqua regia, reprecipitate palladium glyoxime in the presence of holdback carriers. Repeat the solution and reprecipitation once more.

Finally, wash twice with water and once with 50 per cent alcohol. Slurry and transfer the precipitate with a pipette to a weighed aluminium counting-tray. Dry under an infra-red lamp and weigh to establish the chemical yield: in most of our experiments this was 50–60 per cent. The palladium glyoxime contains 31·67 per cent Pd.

Pd standards. Dissolve the irradiated 10 mg Pd foil in aqua regia and dilute the solution to 1 l. Pipette 10 ml of this concentrated standard into a second flask, and again dilute to 1 l.

Add 2 ml of the dilute standard (*c.* 0·2γ Pd*)to a solution of a 10-mg carrier portion of Pd foil in a centrifuge tube, precipitate the Pd with dimethylglyoxime, wash twice with water and once with 50 per cent alcohol. Transfer to a counting-tray, dry, and weigh to establish the chemical yield.

Gold. Wash the ethyl acetate solution containing the Au in the separating funnel twice with 20 ml 10 per cent HCl, rejecting the washings. Run the ethyl acetate layer into a beaker, evaporate to dryness on the hot-plate, and dissolve the residue in a few drops of aqua regia. Transfer the solution with water to a centrifuge tube.

Add 2 ml HCl and holdback carriers as for Pd. Heat nearly to boiling and add about 0·5 g hydroquinone. Stand for a few minutes and separate the precipitated Au metal by centrifuging.

Wash the gold twice with hot water, redissolve in a few drops of aqua regia, dilute, add holdback carriers, and reprecipitate with hydroquinone.

Repeat the solution and reprecipitation twice more. Finally wash the gold metal twice with water and then with alcohol. Transfer with a pipette to a weighed counting-tray, dry under the infra-red lamp, and weigh to establish the chemical yield: this was generally about 80 per cent in our experiments.

It was generally found that, if the gold was precipitated from hot but not from boiling solution, the metal was obtained in a fine state of subdivision quite suitable for plating out in an even film.

Au standards. After leaving for about a week to allow its activity to decay somewhat, dissolve the 5-mg standard irradiated gold foil in aqua regia and dilute the solution to 1 l.

Take 10 ml of this concentrated standard and dilute further to 1 l. Add 2 ml of the dilute standard to the solution of a 30-mg carrier portion of Au foil, and precipitate, wash, and plate out the metal as described above.

Gold foil as thin as could be reasonably handled (0·002-in. thickness) was used for standards in our experiments. At this thickness, and with the concentrations of gold normally found in igneous rocks, any correction for self-shielding in the standards may be neglected (cf. Goldberg and Brown, 1950, p. 309).

Counting. The palladium glyoxime precipitates should be counted as soon as they have been dried and weighed. At the levels of activity from our samples, good decay curves—straight lines—with the correct half-life were obtained, but the counting-rates were too low for absorption curves to be plotted easily. The extremely low counting-rate (*c.* 2 counts per minute above background), given by the Pd precipitates from such rocks as the standard granite sample G-1, may itself be taken as a criterion of the decontamination attainable using the given radiochemical procedure.

The counting-rates for the gold samples were generally higher, and absorption curves as well as decay curves could be plotted. These again confirmed the radiochemical purity of the precipitates.

Sensitivity of the Method

Since the activity obtained from the Pd or Au extracted from any particular rock depends not only upon the chemical yield obtained but also upon the widely varying neutron flux in different experiments, it is undesirable to set any generally applicable lower limit for the amounts of these elements which can be determined.

A minimum counting-rate of 10 counts per min above background is desirable, and for our experiments this would correspond to a content of rather less than 0·01 p.p.m. Pd in most cases, using a 100-mg sample and obtaining a 50 per cent chemical yield. In some instances, where the neutron flux has been particularly high, this figure is reduced to 0·005 p.p.m., but we have considered it prudent to suggest a general sensitivity level for Pd at 0·01 p.p.m. at present, even though this is probably on the high side.

Gold has a much greater activation cross-section than palladium, and its determination is thus more sensitive. For 10 counts per min above background, and a 70 per cent chemical yield, a lower limit of determination may be given as 0·002 p.p.m. Au, although in some of our experiments it is as low as 0·0005 p.p.m.

Results

The results of analyses for Pd and Au in two typical basic rocks (a chilled marginal gabbro from the Skaergaard intrusion, E. Greenland, and the standard diabase sample W-1) and one typical acid rock (the standard granite sample G-1) are given in Table 1, from which the close agreement of duplicate determinations can be seen. Included in the table are two of Goldschmidt's estimates for the overall abundance of Pd and Au in the upper lithosphere. His 1937 estimate was based upon the work of I. and W. Noddack (1931) and of Goldschmidt and Peters (1932). In his 1954 book he claims that more recent work in his laboratory (1945) enables a better estimate to be made.

It may be noted that the three rocks whose radioactivation analyses are shown in Table 1 have yielded results of much the same order of magnitude as Goldschmidt's estimates for the upper lithosphere as a whole. The similar Pd contents of the basic materials are interesting, though it may be fortuitous, and many samples would have to be analysed by the radioactivation method before the general level of Pd and Au in individual rock types could be estimated with more confidence than is already merited from the earlier data.

Table 1

	Pd (p.p.m.)	Au (p.p.m.)
Radioactivation analyses: (E. A. VINCENT)		
Chilled marginal gabbro (E.G. 4507), Skaergaard intrusion, E. Greenland (WAGER and DEER, 1939)	0·017; 0·018	0·007; 0·007
Diabase W-1 (FAIRBAIRN *et al.*, 1951)	0·020; 0·017	0·017; 0·016; 0·019; 0·019
Granite G-1 (FAIRBAIRN *et al.*, 1951)	<0·01; <0·01	0·010; 0·009
Earlier methods		
Upper lithosphere:		
GOLDSCHMIDT's 1937 estimate	0·01	0·005
GOLDSCHMIDT's 1954 estimate	0·004	0·002

Dr. L. H. AHRENS kindly provided a piece of a specimen of Bushveld olivine dunite from Mooihoek which he had collected and which had been used by HAGEN (1954) for determination of Pt, Pd, and Au by fire assay and spectrographic analysis. This rock therefore enables us to compare directly the results of radioactivation analysis with a classical method (Table 2).

Table 2. Pd and Au contents of Mooihoek dunite (HAGEN's specimen 31)

	Pd (p.p.m.)	Au (p.p.m.)
By radioactivation (E. A. VINCENT)	0·125; 0·125; 0·120	0·003; 0·004
By fire assay (HAGEN, 1954):		
Uncorrected for losses	0·032	0·017
Corrected for losses	0·065	0·050

As remarked earlier, HAGEN discovered that losses of Pd and Au to slags and cupels were very high in his method, and both his observed values for the Mooihoek dunite and his corrected estimates are given in the Table. Agreement between the results obtained by the different methods is not good, especially in the case of Au, where the activation method has rather unexpectedly yielded lower figures.

REFERENCES

BROWN, H., and GOLDBERG, E. D. (1949) The neutron pile as a tool in quantitative analysis; the gallium and palladium content of iron meteorites, *Science*, **109**, 347.

BROWN, H., and GOLDBERG, E. D. (1950) Radiometric determination of gold and rhenium, *Analyt. Chem.*, **22**, 308.

FAIRBAIRN, H. W., *et al.* (1951) A co-operative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical, and modal analysis of silicate rocks, *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 980.

GOLDSCHMIDT, V. M. (1937) Geochemishe Verteilungsgesetze der Elemente, IX, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad., Oslo, I. Mat.-naturv. Klasse*, No. 4.

Goldschmidt, V. M. (1954) *Geochemistry* (Ed. A. Muir), Clarendon Press, Oxford.

Goldschmidt, V. M., and Peters, Cl. (1932) Zur Geochemie der Edelmetalle, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Klasse* III, 24, IV, 26, p. 377.

Hagen, J. C. (1954) Some aspects of the geochemistry of platinum, palladium, and gold in igneous rocks, with special reference to the Bushveld complex, Transvaal. Ph.D. Thesis (unpublished), Massachusetts Institute of Technology, June 1954.

Hummel, R. W., and Smales, A. A. (1955) Determination of strontium in sea water using both radioactive and stable isotopes, *Atomic Energy Research Establishment Report C/R* 1755.

Jenkins, E. N. (1955) Determination of small quantities of thorium by radioactivation, *Analyst*, **80,** 301.

Noddack, I., and Noddack, W. (1931) Die Häufigkeit der Platinmetalle in der Erdrinde, *Z. phys. Chem. Bodenstein-Festband*, 890.

Rafter, T. A. (1950) Sodium peroxide decomposition of minerals in platinum vessels, *Analyst*, **75,** 484.

Smales, A. A. (1952) The determination of small quantities of uranium in rocks and minerals by radioactivation, *Analyst*, **77,** 778.

Smales, A. A. (1953) Scope of radioactivation analysis, *Atomics*, **4,** No. 3, 55.

Smales, A. A. (1954) Techniques of research—4: Analysis by radioactivation, *Times Science Review*, 11, Spring 1954, p. 18.

Smales, A. A. (1955) Some trace element determinations in G-1 and W-1 by neutron activation, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **8,** 300.

Smales, A. A., and Pate, B. D. (1952) The determination of sub-microgram quantities of arsenic by radioactivation. Part II, The determination of arsenic in sea water, *Analyst*, **77,** 188.

Smales, A. A., and Salmon, L. (1955) The determination by radioactivation of small amounts of rubidium and caesium in sea water and related materials of geochemical interest, *Analyst*, **80,** 37.

Smales, A. A., and Wiseman, J. D. H. (1955) Origin of nickel in deep sea sediments. *Nature*, **175,** 464.

Wager, L. R., and Deer, W. A. (1939) Geological investigations in East Greenland. Part III. The petrology of the Skaergaard intrusion, Kangerdlugssuaq, East Greenland. *Medd. om Grønland*, vol. 105, No. 4.

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

I. GENERAL

1. Papers on Geochemistry should be submitted to the editors for the appropriate country or language (*Papers on Cosmochemistry should be sent to Prof. F. A. Paneth, F.R.S.*). Papers submitted for publication will naturally be judged from the standpoint of scientific originality and novelty. Technical details of apparatus used in scientific investigation can, however, be presented in brief notes. Critical comments or preliminary results requiring early publication should be submitted as "Letters to the Editors." Where possible, letters should be confined to 500 words. The preparation of progress reports and review articles will be invited by the Editors from time to time. The Journal will appear as independent and complete numbers, which will be sold separately and combined into volumes of about 300 pages.

2. Only papers which have not been previously published will be accepted. Authors must agree not to publish elsewhere a paper submitted to and accepted by *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

3. Fifty reprints of each paper are provided free. Additional copies can be purchased if ordered at the time the first proofs are returned.

II. MANUSCRIPT REQUIREMENTS

1. Manuscripts must be written in one of the three official languages, English, French, or German.

2. The manuscript should be an original typewritten copy (not a carbon). The text must be ready for printing and should be carefully checked for errors. Authors will receive proofs for correction.

3. Illustrations should accompany the manuscript mounted on separate sheets. Line diagrams that require to be redrawn should include all relevant details. Half-tone illustrations should be restricted to the minimum necessary. Photographs should be enlarged sufficiently to permit their clear reproduction, and if words or numbers appear in them, two copies should be sent, one clearly printed and the other without inscription. All illustrations should be provided with descriptive legends, which should be given on a separate sheet.

4. References in the text should be given by quoting the author's name and year of publication, i.e. AHRENS (1952). **Full references should be listed at the end of each paper, in alphabetical order, in the following manner:**

AHRENS, L. H. (1952) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2**, 168.

and should include the standard abbreviated title of the journal, year, volume number and page number.

5. The text of articles submitted should be concise and in a readily understandable style. The technical description of the methods used should only be given in detail when such methods are new. The essential contents of each paper should be briefly recapitulated in an abstract in English. Such an abstract may, however, be submitted by the author in the language of the original typescript for translation into English by the editorial staff.

6. To conserve space authors are requested to mark less important portions of the paper (such as description of methods, record of experimental results, etc.) for printing in smaller type.

FILED IN STACKS JUN 22 1956

6 Jul 1956
20 Jul 1956
13 Aug

Pergamon Press Ltd

In preparation

A PROGRESS SERIES

PHYSICS and CHEMISTRY of the EARTH

Edited by L. H. AHRENS OXFORD
KALERVO RANKAMA HELSINKI
S. K. RUNCORN CAMBRIDGE

CONTENTS OF VOLUME ONE

SIR HAROLD SPENCER JONES	The Origin of the Solar System
J. VERHOOGEN	Temperatures within the Earth
L. H. AHRENS	Radioactive Methods for Determining Geological Age
K. E. BULLEN	Seismology and the Broad Structure of the Earth's Interior
RAYMOND HIDE	The Hydrodynamics of the Earth's Core
RUSTUM ROY AND O. F. TUTTLE	Investigations Under Hydrothermal Conditions
CARL W. CORRENS	The Geochemistry of the Halogens
S. I. TOMKEIEFF	Geochemistry in the U.S.S.R. (1948–1953)

EXTRACTS FROM EDITORS' PREFACE TO VOLUME ONE

It is in those branches of natural science which border older established disciplines that the need for critical survey reviews of progress has become greatest. This has arisen partly because subjects such as geochemistry and geophysics fringe and overlap so many other fields and partly because they are at present vigorous growing points in science. A principal aim of the annual series, Chemistry and Physics of the Earth, will be to provide authoritative and up-to-date surveys of progress for those actively engaged in geophysics and geochemistry. But it is hoped also that much of what is written will encourage the interest of the chemist and physicist in a study of our planet, not merely for its own sake, but because such a study often turns out to be of benefit to physics and chemistry. Another aim is to acquaint the geologist with the results and methods of geophysics and geochemistry, particularly as progress in earth science has been hindered by some lack of liaison between different groups. An attempt will be made to provide a balanced variety of topics with roughly equal emphasis on chemistry and physics, but certain topics will be considered fairly regularly.

Royal 8vo. *viii + 320 pp.* 55/-

Distributed in the Western Hemisphere by the McGraw-Hill Book Co. Inc.

PRINTED AT THE UNIVERSITIES PRESS, BELFAST, NORTHERN IRELAND